Arizona
University
Library

Presented by

Dr. F. N. Guild

F. N. Guild
Burlington.
Vermont.

F. A. Gmelin
2 Bände

DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE.

ERSTER BAND.

DIE ROHMATERIALIEN.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

Dr. GUSTAV SCHULTZ.

ZWEITE VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

DIE ROHMATERIALIEN.

MIT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1886.

Alle Rechte vorbehalten.

667.25
S38c
1886
v.1

HERRN

PROFESSOR Dr. SÄMISCH

IN BONN

IN DANKBARER VEREHRUNG

ZUGEEIGNET

VOM

VERFASSER.

13665

VORREDE ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Die schönen Untersuchungen, welche in neuester Zeit über die Konstitution der wichtigsten aus dem Steinkohlentheer dargestellten Farbstoffe Licht verbreitet haben, und die grossen Fortschritte der Farbenindustrie liessen in dem Verfasser den Wunsch rege werden, ein Bild von dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse über diese Farbstoffe zu entwerfen. Der Verfasser hofft, dass die in dem vorliegenden Buche gegebene Uebersicht über die gewonnenen interessanten Resultate dem Theoretiker und Praktiker willkommen und nützlich sein dürfte. Der Theoretiker wird eine ausführliche Beschreibung der im Grossbetriebe angewendeten Methoden und Apparate verzeichnet finden. Dem Fabrikanten wird eine umfassende Darstellung der Benzoltheorie und die auf die Konstitution der beschriebenen Farbstoffe bezüglichen Erörterungen nicht unlieb sein, zumal da nur ein solcher, welcher eine gründliche theoretische Vorbildung besitzt, die täglich immer mehr und mehr anwachsende Literatur beherrschen und mit Erfolg Neuerungen einführen kann.

Der Verfasser kann sein Werk nicht der Oeffentlichkeit übergeben, ohne der freundlichen Unterstützung zu gedenken, welche ihm von bedeutenden Technikern zu Theil geworden ist. Allen denjenigen Herren, welche ihm einen Einblick in ihre Etablissements gestatteten, ihm ihre Erfahrungen, Zeichnungen oder Clichés zur Verfügung stellten, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Strassburg i. E., im Januar 1882.

Gustav Schultz.

VORREDE ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Als an mich die Aufgabe herantrat, eine neue Auflage meines Buches über den Steinkohlentheer zu veranstalten, wurde es mir nicht zweifelhaft, dass eine einfache Verbesserung und Ergänzung des vorhandenen Textes nicht mehr genügen könne. Seit vier Jahren, dem Erscheinen der ersten Auflage, haben Wissenschaft und Technik auf dem Gebiete der industriell verwertheten aromatischen Substanzen überaus grosse Fortschritte gemacht. Dieses gilt besonders von den künstlichen organischen Farbstoffen, über welche sehr zahlreiche wichtige Untersuchungen ausgeführt worden sind, welche manches vor mehreren Jahren noch dunkle Räthsel in überraschender Weise gelöst haben.

Ich hielt daher eine vollständige Umarbeitung des Werkes für nothwendig.

Dabei schien mir vor Allem eine neue Anordnung des Stoffes geboten. Da das Buch vorwiegend für den praktischen Gebrauch dient, so habe ich die frühere, rein wissenschaftliche Eintheilung aufgegeben und die Beschreibung der aus dem Steinkohlentheer erzeugten Präparate mehr dem technischen Bedürfnisse angepasst. Aus diesem Grunde ist auch das Werk, welches mit besonderer Rücksicht auf die wichtigsten Erzeugnisse aus dem Steinkohlentheer, die künstlichen organischen Farbstoffe, geschrieben ist, in zwei Abtheilungen geschieden worden, nämlich in die Rohmaterialien für diese Farbstoffe und in die Farbstoffe selbst. Jede Abtheilung bildet einen gesonderten Band.

Eine andere, wesentliche Aenderung und, wie ich hoffe, Bereicherung hat diese Auflage durch die Aufnahme der üppig wuchernden Patentliteratur erhalten, welche freilich kritisch gesichtet werden musste. In erster Linie habe ich die deutschen Patente berücksichtigt. Ich hielt die Aufnahme derselben um so mehr für geboten, als sie in wissenschaftlichen Werken sonst keine oder doch nur sehr geringe Beachtung finden. Wenn dieses ablehnende Verhalten der Wissenschaft gegen diese Literatur auch theilweise nicht unberechtigt ist, so ist andererseits doch nicht zu leugnen, dass in den bisher erschienenen mehreren Hunderten deutschen Patenten über Steinkohlentheerpräparate eine sehr stattliche Anzahl von wissenschaftlich interessanten Beobachtungen enthalten ist, welche wohl verdienen allgemeiner bekannt zu sein, um zu weiteren Untersuchungen anzuregen.

Für die zahlreichen Zuschriften und die Uebersendung von grösseren und kleineren über Farbstoffe und deren Rohmaterialien handelnden Werken, welche ich nach der Herausgabe der ersten Auflage erhielt, sage ich den Herren Einsendern auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank. Ich knüpfe daran die Bitte, mich auch ferner nach dieser Richtung hin unterstützen zu wollen, damit es mir möglich werde, in dem von mir begonnenen Werke ein immer getreueres Bild von der technischen Verwerthung der aromatischen Substanzen geben zu können.

Möge es dem Buche auch in seiner neuen Gestalt gelingen, die alten Freunde sich zu bewahren und neue zu gewinnen!

Berlin, im August 1886.

Gustav Schultz.

INHALT DES ERSTEN BANDES.

Erster Theil.

Erstes Kapitel.

Seite

Einleitung. — Eintheilung des Werkes. — Geschichte des Steinkohlentheers . . . . . 2 bis 16

Zweites Kapitel.

Bildung des Steinkohlentheers. — Trockene Destillation. — Einfluss des Ausgangsmaterials und der Destillationsmethode auf die Bildung einzelner Theerbestandtheile . . . . . 17 „ 34

Drittes Kapitel.

Darstellung des Steinkohlentheers. — Die Leuchtgasfabrikation. — Die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenprodukte . . . . 35 „ 46

Viertes Kapitel.

Eigenschaften des Steinkohlentheers. — Bestandtheile. — Allgemeine Anwendung . . . . . 47 „ 56

Fünftes Kapitel.

Erste Verarbeitung des Steinkohlentheers . . . . . 57 „ 69

Sechstes Kapitel.

Verwerthung der Abfälle und Rückstände der Theerdestillation. — Ammoniakwasser und Ammoniakpräparate. — Verwendung von Theerölen als Lösungsmittel. — Benutzung des Steinkohlentheers und Steinkohlentheerpechs zur Herstellung von Dachpappe, Lacken, Fussböden und Röhren. — Imprägnation der Hölzer mit Theerölen. — Anwendung des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile zu Beleuchtungszwecken. — Verwendung des Steinkohlentheers und des Pechs zu Heizzwecken (Briquettefabrikation). — Zersetzung von Theerölen und Pech durch starke Hitze. — Russfabrikation . . . . . 70 „ 91

Zweiter Theil.

Siebentes Kapitel.

Seite

Die Theorie der aromatischen Substanzen. — Allgemeine Charakteristik. — Uebergänge von Fettkörpern zu aromatischen Substanzen und umgekehrt. — Die Kekulé'sche Benzoltheorie. — Benzolformeln. — Isomerie der Benzolderivate. — Ortsbestimmung. — Konstitution der Homologen des Benzols. — Konstitution der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Benzolkernen. — Gesetzmässigkeiten, welche bei der Substitution aromatischer Substanzen stattfinden . . . . . 95 bis 149

Achtes Kapitel.

Die einzelnen Klassen der Rohmaterialien. — Die Kohlenwasserstoffe. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe. — Specielle Beschreibung der Kohlenwasserstoffe . . . . . 150 „ 218

Neuntes Kapitel.

Halogenderivate. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Halogenderivate. — Specielle Beschreibung der Halogenderivate . . . . . 219 „ 239

Zehntes Kapitel.

Nitrosoderivate. — Nitroderivate. — Allgemeines. — Specielle Beschreibung der Nitroderivate . . . . . 240 „ 267

Elftes Kapitel.

Aminbasen. — Allgemeine Betrachtungen über die Aminbasen. — Primäre Amine. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der primären Amine. — Specielle Beschreibung der primären Amine . . . . . 268 „ 367

Zwölftes Kapitel.

Sekundäre Basen. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der sekundären Basen. — Specielle Beschreibung von sekundären Basen . . . . . 368 „ 389

Dreizehntes Kapitel.

Tertiäre Basen. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der tertiären Basen. — Specielle Beschreibung von tertiären Basen. — Ammoniumverbindungen . . . . . 390 „ 426

Vierzehntes Kapitel.

Seite
Pyridinbasen. — Pyridine, Chinoline, Chinaldine, Akridine . . . 427 bis 457

Fünfzehntes Kapitel.

Diazoverbindungen und Hydrazine . . . . . 458 „ 473

Sechzehntes Kapitel.

Geschichte und Eintheilung der Azoverbindungen. — Azoxyverbindungen. — Azoverbindungen. — Hydrazoverbindungen 474 „ 486

Siebzehntes Kapitel.

Bildungsweisen und Verhalten aromatischer Sulfoderivate, insbesondere der Sulfosäuren. — Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe. — Nitrosulfosäuren. — Amidosulfosäuren. — Sulfosäuren des Chinolins und dessen Homologen. — Diazosulfosäuren. — Azosulfosäuren . . . . . 487 „ 536

Achtzehntes Kapitel.

Phenole. — Bildungsweisen und Verhalten der Phenole. — Specialbeschreibung der wichtigsten Phenole . . . . . 537 „ 646

Neunzehntes Kapitel.

Abkömmlinge fettaromatischer Kohlenwasserstoffe. — Aromatische Alkohole. — Aromatische Aldehyde . . . . . 647 „ 678

Zwanzigstes Kapitel.

Ketone. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Ketone. — Specialbeschreibung der wichtigsten Ketone. — Chinone . . . . . 679 „ 731

Einundzwanzigstes Kapitel.

Aromatische Säuren. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der aromatischen Säuren. — Specielle Beschreibung der wichtigsten aromatischen Säuren . . . . . 732 „ 814

Abkürzungen in den Citaten.

Ann.	bedeutet	Annalen der Chemie (und Pharmacie), jetzt Liebig's Annalen der Chemie genannt. — Leipzig und Heidelberg.
Ann. chim. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bóussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Pogg. Ann.	„	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie; neue Folge, herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin.
Bull.	„	Bulletin de la societé chimique de Paris.
Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Ind.	„	Die chemische Industrie, redigirt von E. Jacobsen. — Berlin.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomaires des scéances de l'academie des sciences. — Paris.
Dingl.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von C. M. Dingler, später von J. Zemann und F. Fischer. — Augsburg.
D. R. P.	„	Deutsches Reichspatent.
P. A.	„	Patentanmeldung beim deutschen Patentamt.
P. R.	„	Patentrolle des deutschen Patentamtes.
Engl. Pat.	„	Englisches Patent.
Franz. Pat.	„	Französisches Patent.
Gazz.	„	Gazetta chimica italiana. — Palermo.
Jahresber.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. — Giessen.
Jahresber. f. reine Chemie	„	Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. — Tübingen (eingegangen).

J. pr. Ch.	bedeutet	Journal für praktische Chemie. — Leipzig.
Proc. Roy. Soc.	„	Proceedings of the Royal Society of London.
Monit.	„	Le Moniteur scientifique; par le Dr. Quesneville. — Paris.
Wagner's Jahresber.	„	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie etc., herausgegeben früher von R. von Wagner, jetzt von F. Fischer. — Leipzig.
Zeitschr. f. analyt. Ch.	„	Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr.	„	Zeitschrift für Chemie (eingegangen).
Zeitschr. f. chem. Grossgew.	„	Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe, herausgegeben von Post, später von A. Lehmann (eingegangen).
Zeitschr. f. Kryst.	„	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

ERSTER THEIL.

DER STEINKOHLENTHEER.

Erstes Kapitel.

Einleitung. — Eintheilung des Werkes. — Geschichte des Steinkohlentheers.

Unter allen Abfallstoffen, welche in den verschiedenen Zweigen der chemischen Grossindustrie erhalten werden, ist keiner so werthvoll und interessant, als das schwarze ölige Destillat der Steinkohlen, welches wir Steinkohlentheer nennen. Dieses Produkt ist keine einheitliche Substanz, sondern ein recht komplicirt zusammengesetztes Gemenge von überaus zahlreichen, einerseits verwandten und andererseits sehr verschiedenen chemischen Verbindungen. Der Steinkohlentheer wird zwar schon vielfach in rohem Zustande benutzt; sein rechter Werth tritt jedoch erst dann hervor, wenn man aus ihm die wichtigsten Bestandtheile isolirt und diese entweder direkt anwendet oder noch einer weiteren Verarbeitung unterwirft. In erster Linie ist dabei der Darstellung einer Reihe von Präparaten zu gedenken, welche entweder für antiseptische oder medicinische Zwecke Verwendung finden oder zur Fabrikation der sogenannten künstlichen organischen Farbstoffe dienen. Da besonders die Industrie der letzteren in neuerer Zeit einen sehr grossen Aufschwung genommen hat, so kann die Thatsache nicht überraschen, dass mehr als die Hälfte des überhaupt auf der Erde gewonnenen Steinkohlentheers lediglich verarbeitet wird, um in jene Farbstoffe umgewandelt zu werden.

Wenn man darauf achtet, welche Bestandtheile zum Zwecke der Darstellung von Farbstoffen oder Medikamenten aus dem Steinkohlentheer isolirt werden, so fällt es sofort auf, dass dieselben sämmtlich — ebenso wie die Medikamente und Farbstoffe selbst — derjenigen Klasse von organischen Körpern angehören, welche man in der Wissenschaft als aromatische Substanzen bezeichnet. An den letzteren ist der Steinkohlentheer besonders reich; er enthält die Hauptrepräsentanten derselben und ist aus diesem Grunde, wie kein anderer Stoff, besonders geeignet, als Ausgangsmaterial zu der Herstellung von aromatischen Verbindungen, sei es für wissenschaftliche

Untersuchungen, sei es für technische Zwecke, zu dienen. Fast alle bis jetzt bekannten Körper der aromatischen Reihe lassen sich aus dem Steinkohlentheer darstellen. Mit Recht kann man daher die Chemie des Steinkohlentheers, wenn man ausschliesslich die in der Praxis verwertheten Theerbestandtheile berücksichtigt, mit einer Technologie der aromatischen Substanzen identificiren.

Mit diesem Zweige der Industrie soll sich das vorliegende Buch beschäftigen. Es ist besonders mit Rücksicht auf die Beschreibung der künstlichen organischen Farbstoffe abgefasst, da dieselben die wichtigsten Erzeugnisse der Theerindustrie sind. Von diesem Gesichtspunkte aus ergab sich die Eintheilung des Buches naturgemäss in zwei Abschnitte, von denen jeder in einem besonderen Bande abgehandelt ist, nämlich in die Besprechung der Rohmaterialien der Farbenindustrie (Band I) und die Besprechung der Farbstoffe (Band II).

Die Rohmaterialien für die Farbenindustrie werden heute in verschiedenartigen Fabriken dargestellt. Nachdem der Theer in den Gasanstalten oder Kokereien gewonnen ist, wandert er zunächst in die Theerdestillerien, woselbst eine Trennung in seine wichtigsten Bestandtheile vorgenommen wird. Die weitere Verarbeitung der letzteren zu den Zwischenprodukten für die Farbenindustrie geschieht theilweise in verschiedenen chemischen Fabriken, welche sich mit der Darstellung derartiger organischer Präparate im Grossen beschäftigen, theilweise aber schon in den Farbenfabriken selbst. Es erwies sich daher vortheilhaft, den ersten Band in zwei Theile zu trennen und zwar in dem ersten Theile den Steinkohlentheer selbst zu besprechen, im zweiten Theile aber die weitere Verarbeitung der in den Theerdestillerien isolirten und gereinigten Bestandtheile des Theers, in soweit sie zur Gewinnung von Zwischenprodukten der Farbstoffe dienen, zu beschreiben. Im Anschluss daran sind dann an dieser Stelle die in medicinischer Beziehung wichtigen Substanzen und die anorganischen Hülfsprodukte erwähnt worden. Ausserdem ist dem zweiten Theile als Einleitung ein Abschnitt über die Theorie der aromatischen Substanzen (Benzoltheorie) vorangeschickt worden. Es war dieses um so mehr geboten, als bei keinem Gebiete der Technik Theorie und Praxis so mit einander verwachsen sind, als bei der Industrie der künstlichen Farbstoffe und gerade die Benzoltheorie einen hervorragenden Einfluss nicht allein auf die Entwickelung unserer Kenntnisse der aromatischen Substanzen überhaupt, sondern auch noch ganz insbesondere auf die Entwickelung der Farbenindustrie ausgeübt hat. Aus demselben Grunde schien es auch angezeigt, in dem ganzen

Werke der Theorie ein grösseres Feld einzuräumen, als es sonst bei derartigen Uebersichten über ein Gebiet der Industrie zu geschehen pflegt. Demnach ergiebt sich die Eintheilung des Werkes in folgende Abschnitte:

I. Band: Die Rohmaterialien.

1. Theil: Der Steinkohlentheer.

2. Theil: Zwischenprodukte und Hülfsprodukte.

II. Band: Die Farbstoffe.

Geschichte des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer wird niemals um seiner selbst willen dargestellt, sondern stets als Nebenprodukt bei der Bereitung von Leuchtgas oder Koks aus den Steinkohlen gewonnen. Seine Geschichte ist daher aufs engste mit der Geschichte dieser beiden Industriezweige verbunden.

Die Bildung von Steinkohlentheer wurde zuerst gegen Ende des 17. Jahrhunderts beobachtet, als man anfing, sich mit der Einwirkung der Hitze auf die Steinkohlen zu beschäftigen. Einer der Ersten, welcher das Auftreten von Theer beim Erhitzen der Steinkohle bemerkte und beschrieb, war der deutsche Chemiker Johann Joachim Becher[1]), welcher darüber folgendermaassen berichtete:

„In Holland hat man Torff und in Engelland Stein-Kohlen, beyde taugen nicht viel zum Brande, weder in Zimmern noch zum Schmeltzen: ich habe aber einen Weg gefunden, nicht allein beyde Sorten zu guten Kohlen zu brennen, die nicht mehr rauchen noch stincken, sondern mit den Flammen darvon so starck zu schmeltzen, als mit dem Holtze selbsten, und so eine grosse Extension der Feuer-Flammen, dass ein Schuh solcher Kohlen 10 Schuhe lang Flammen machen; das habe ich im Haag demonstrirt mit Torff und hier in Engelland bey dem Herrn Boyle mit Stein-Kohlen, auch in Windsor darmit in grosso abgetrieben. Bey dieser Occasion ist auch merckens würdig, dass, gleich wie die Schweden ihre Theer aus kiefern Holtz machen, also hab ich hier in Engelland aus Stein-Kohlen Theer gemacht, welche der Schwedischen in allem gleich gehet, und noch in etlichen Operationen darüber ist. Ich habe die Probe davon gethan so wohl auff Holtz als auff Stricke, und ist in der Probe gut befun-

[1]) Vergl. dessen Närrische Weissheit Nr. 36, betitelt D. Becher's Invention von Feuer, Kohlen und Theer.

den worden, gestaltsam denn auch der König eine Probe davon gesehen, welches von Engelländischen eine grosse Sache ist, und die Kohlen, wann die Theer daraus gezogen ist, seyn besser zum Gebrauch als vorhin."

Spätere Versuche liegen von den Engländern Clayton und Watson vor, welche noch dadurch bemerkenswerth sind, dass die genannten beiden Experimentatoren bereits neben Theer und Koks die Bildung brennbarer Gase nachwiesen.

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts, als die Darstellung von Koks aus Steinkohle als Ersatz für die immer theurer werdende Holzkohle zuerst in England und dann später auf dem Kontinente immer allgemeiner wurde und bald grossartige Dimensionen annahm, scheint man bereits den Theer eine Zeit lang technisch gewonnen zu haben. Wenigstens erhielt nach de Gensanne im Jahre 1768 der Chemiker Stauf in Fischbach bei Saarbrücken in Muffelöfen Theer neben Koks; und gegen Ende des vorigen Jahrhunderts (1780) liess sich der Earl of Dundonald Archibald Cochrane in Culross-Abtei sogar ein Patent auf die Gewinnung von flüchtigen Oelen und Alkalien, Säuren, Salzen, Pech, Koks und auch von Theer aus Steinkohlen ertheilen. Hieraus ergiebt sich, dass die damals konstruirten Koksöfen mit Einrichtungen versehen gewesen sein müssen, welche es gestatteten, den neben dem Koks als Nebenprodukt gebildeten Theer zu kondensiren und aufzufangen. Sie waren wahrscheinlich nach dem primitiven System der noch gebräuchlichen Holztheeröfen eingerichtet. Als die Koksbereitung jedoch immer mehr und mehr aufkam und rationeller betrieben wurde, vermied man absichtlich die Gewinnung dieses Nebenproduktes, weil man mit demselben nicht viel anzufangen wusste und sogar öfters annahm, dass der Koks nicht so gut und besonders nicht so dicht und für metallurgische Zwecke geeignet ausfällt, wenn die Theerdämpfe kondensirt werden. Man konstruirte daher Oefen, bei welchen die entweichenden brennbaren Gase und Dämpfe durch Kanäle wieder in die Oefen zurückgeführt werden, um zur Heizung derselben beizutragen. In derartigen Koksöfen, zu denen die von Appolt, Haldy, Coppée, Smet, François-Rexroth u. A. erfundenen Systeme[1]) gehören, bei deren Betrieb man also keinen Theer gewinnt, wird heute noch der grösste Theil des Koks dargestellt.

Als ein ganz unvermeidliches Nebenprodukt wurde jedoch der Steinkohlentheer bei der Darstellung des Leuchtgases aus den

---

[1]) Vergl. Rheingruber, Vortrag, gehalten am 19. April 1874 zu Zweibrücken; Dürre, Eisenhüttenkunde, Leipzig 1882; A. Hüssener, Stahl und Eisen (1883) **3**, 397.

Steinkohlen erhalten, und datirt die Geschichte seiner technischen Verwendung daher erst seit der Einführung der Leuchtgasfabrikation.

Die Idee, das bei der trockenen Destillation von Steinkohlen oder Holz entweichende brennbare Gas zur Beleuchtung und Heizung zu benutzen, wurde gegen Ende des vorigen Jahrhunderts fast gleichzeitig von zwei Männern, dem Engländer William Murdoch und dem Franzosen Philipp Lebon gefasst. Murdoch ist aber ohne Zweifel als der Vater der Gasbeleuchtung anzusehen, denn nur allein seinen unermüdlichen Anstrengungen und seiner Ausdauer ist es zu danken, dass die Leuchtgasbereitung aus dem Stadium, ein unterhaltender Versuch zu sein, heraustrat und im Grossen ausgeführt wurde. Er beleuchtete zuerst (1792) sein eigenes Haus zu Redruth in Cornwall und später (1798) die grosse Maschinenfabrik von Boulton & Watt. Zur Feier des Friedens zu Amiens im Jahre 1802 wurde die letztere durch zwei Flammensonnen festlich beleuchtet; im nächsten Jahre wurde in derselben Fabrik die Gasbeleuchtung an Stelle der Oellampen ständig angewendet.

Bald folgten andere Etablissements. Murdoch selbst richtete 1802 bis 1805 die Beleuchtung mit Steinkohlengas in der umfangreichen Spinnerei von Philipps & Lee in Manchester ein, dasselbe that Murdoch's Schüler, der um die Gasindustrie hoch verdiente Samuel Clegg, in der Spinnerei von Henry Lodge bei Halifax.

Die Apparate Murdoch's und Clegg's, in denen die Destillation der Kohlen zur Leuchtgasbereitung vorgenommen wurde, sowie die Reinigungsapparate waren anfänglich ziemlich primitiv und lieferten ein übelriechendes, die Athmungswerkzeuge stark reizendes Gas. Die erste Retorte bestand aus einem gusseisernen senkrecht in ein Feuer gehängten Topfe mit gusseisernem Deckel und seitlichem Abzugsrohr. Bald jedoch führte Murdoch die cylindrische Form der Retorte ein, welche er zunächst schräg, dann endlich wagerecht in den Ofen legte. Die letztere Anordnung enthielt bereits unsere ganze gegenwärtige Einrichtung, die horizontale Retorte mit Mundstück, Deckel und Aufsteigerohr.

Die flüchtigen Bestandtheile der Destillation wurden anfangs direkt in den damals schon „Gasometer" genannten Gasbehälter geleitet, in dem auch das Leuchtgas gewaschen wurde, und worin der Theer sich absetzte. Samuel Clegg führte zur leichteren Abscheidung des Theers die als „Hydraulik" bezeichnete Vorlage ein, durch welche gleichzeitig bei Gebrauch mehrerer Retorten eine Absperrung jeder einzelnen erzielt wurde; auch die Luftkühler und die nasse Kalkreinigung sind seine Erfindungen, wie viele andere wesentliche Neuerungen, denen die rasche Hebung der Gasindustrie überhaupt zu

danken ist. In Fig. 1 ist eine der ersten Privatgasanstalten abgebildet, welche Clegg gegen 1814 in dem Etablissement des Buchhändlers Ackermann in London errichtete.

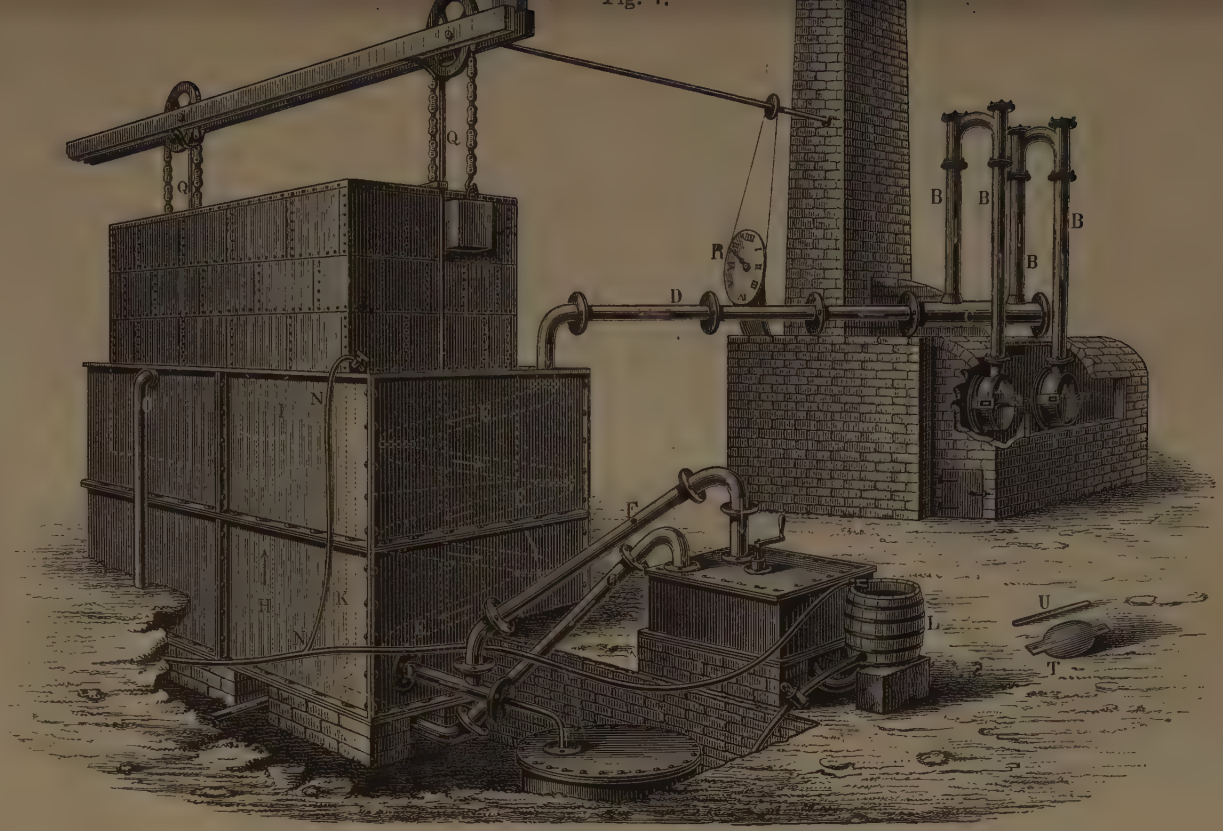
Während Murdoch und seine Anhänger es sich vorläufig nur angelegen sein liessen, das Steinkohlengas zur Beleuchtung einzelner Etablissements einzuführen, wusste der deutsche Hofrath Friedrich Albert Winzler, welcher sich in England Winsor nannte, das englische Publikum für die Leuchtgasfabrikation zu interessiren und für die Beleuchtung der Strassen mit Gas empfänglich zu machen. Dieser kenntnisslose, aber gewandte Abenteurer verstand es, durch seine unwiderstehliche Beredsamkeit und die unverschämtesten Versprechungen grosser Dividenden in kurzer Zeit Geld für seine Pläne herbeizuschaffen und, nachdem die ersten 50000 Pfd. St. ohne Erfolg in den Experimenten darauf gegangen, immer neue Summen aufzutreiben. Er gründete Gasgesellschaften und erreichte durch seine rastlose Thätigkeit, dass in London 1813 die Westminsterbrücke, 1814 das Kirchspiel St. Margareth mit Gas beleuchtet wurde. Ein Jahr später führte Winzler die öffentliche Gasbeleuchtung in Paris ein[1]).

Von der Beleuchtung des Kirchspiels St. Margareth in London im Jahre 1814 wird gewöhnlich die Einführung der öffentlichen Beleuchtung der Städte durch Steinkohlengas datirt.

In Deutschland hatten 1816 Lampadius in Freiberg, 1819 Blochmann in Dresden kleine Gasanstalten gebaut. Die Beleuchtung der Städte in Deutschland durch Gas nahm aber erst 1826 ihren Anfang, in welchem Jahre in Berlin und Hannover durch die Londoner Imperial-Continental-Gasassociation Gasanstalten errichtet wurden. 1828 folgten Dresden (durch Blochmann) und Frankfurt a. M. (durch Knoblauch und Schiele), 1838 Leipzig, 1839 Aachen und Elberfeld, 1840 Köln, 1842 Heilbronn, 1844 Deutz, 1845 Baden und Stuttgart, 1846 Hamburg, Karlsruhe und Triest.

---

[1]) Winzler's Energie ist um so mehr zu bewundern, als bei dem damaligen Publikum der Begriff Leuchtgas mit dem von Explosion und Feuersgefahr unzertrennbar war. Man sah auf der Strasse die Passanten die Gasleitungsröhren berühren, um den Hitzegrad des durchströmenden Gases festzustellen, weil man annahm, dass das aus den Retorten ausströmende Gas durchaus heiss sein müsse. Samuel Clegg musste, als er die Londonbrücke mit Gas beleuchtet hatte, die ersten drei Wochen seine Laternen selbst anzünden, weil er keinen Arbeiter finden konnte, der dieses Geschäft übernehmen mochte. Selbst bei den Gelehrten jener Zeit fand die neue Industrie kein Entgegenkommen. Der englische Chemiker Webster bezeichnete in seinen Elements of Chemistry 1811 die Gasbeleuchtung als eine müssige Spielerei. Aehnlich sprach sich Davy darüber aus. Walter Scott sagte: „Die Welt steht auf dem Kopfe, London soll jetzt in den Winternächten mit dem Kohlenrauche beleuchtet werden, der unsere Wintertage zu Nächten macht."



Gasanstalt aus dem Anfange dieses Jahrhunderts; erbaut von Samuel Clegg. — *A A* Gasretorten aus Eisen mit den Ableitungsröhren *B B*. — *C* Kondensator. — *D E* Kühlrohr, führt den Theer nach dem Theerbehälter, während das Gas durch das Rohr *F* in den aus *L* gespeisten nassen Kalkreiniger und von dort durch *G H I* in den Gasbehälter gelangt. Letzterer ist an den Ketten *Q Q* aufgehängt; sein Gehalt an Gas wird durch den Zeiger auf der Scheibe *R* angegeben. — *N N* und *O* Zu- und Abflussröhren für das Kühlwasser. — *K* Rohr aus dem Gasometer nach dem Hauptrohr. — *T* Retortendeckel. — *U* Riegel.

Im Jahre 1847 wurden Gasanstalten in Breslau, Koblenz, Freiberg in S., Nürnberg, Offenbach, Prag, 1850 in Kassel, Freiburg in B. und München errichtet.

Die Fabrikation von Leuchtgas aus Steinkohlen ist heute ein sehr bedeutender Industriezweig. In Deutschland bestehen jetzt ca. 500 öffentliche Gasanstalten. Im Ganzen werden in denselben gegen 2 Millionen Tonnen Steinkohle destillirt. Am grossartigsten wird aber die Leuchtgasfabrikation in England betrieben. London allein verbraucht so viel Leuchtgas wie ganz Deutschland zusammen. In ganz England werden 9 Millionen Tonnen Kohlen auf Gas verarbeitet.

Im Uebrigen kann man rechnen, dass auf die Bevölkerung pro Kopf kommen in:

Deutschland . . .	10	cbm	Gas
Frankreich	16	„	„
England	70	„	„
London	139	„	„

Mit der von Jahr zu Jahr wachsenden Leuchtgasindustrie stieg natürlich auch die Menge der dabei unvermeidlich entstehenden Nebenprodukte: Koks, Ammoniakwasser und Theer, und musste man ernstlich bemüht sein, diese nicht verloren gehen zu lassen, sondern in nutzbringender Weise zu verwerthen. Für den Koks verursachte dieses niemals Schwierigkeiten. Der Gaskoks besitzt zwar nicht alle Vortheile des in den Kokereien dargestellten Koks, aber er ist immer ein sehr geschätztes Heizmaterial und konnte sowohl zum Erhitzen der Gasretorten selbst verwendet als auch leicht verkauft werden. Aehnliches gilt von dem Ammoniakwasser. Dasselbe wird schon seit längerer Zeit in den meisten Gasanstalten selbst auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet oder wurde von Ammoniakfabrikanten abgenommen. Der Steinkohlentheer wurde jedoch mit dem steigenden Betriebe ein immer lästigerer Gast. Zum Heizen der Retorten erwies er sich anfangs als ungeeignet; erst später lernte man die hierbei auftretenden Uebelstände überwinden. Als Anstrich konnte er mit Erfolg nur bei Mauerwerk Verwendung finden, für Holz erwies er sich wegen seines Naphtalingehaltes und der deshalb später auftretenden Sprünge unbrauchbar, bisweilen sogar schädlich und wurde von dem geeigneteren Holztheer übertroffen. Etwas grössere Mengen von Steinkohlentheer wurden in Deutschland zur Herstellung von Dachpappe und zur Russfabrikation verbraucht.

Zwar hatte schon bald nach der Einführung der Leuchtgasfabrikation Accum, der Verfasser der ersten grösseren Schrift[1]) über

[1]) Praktische Abhandlung über die Gaserleuchtung etc. London 1815; aus dem Englischen verdeutscht, Berlin, C. G. Flittner. Die betreffende Stelle lau-

Steinkohlengasbereitung vorgeschlagen, den Theer zu destilliren und einen Theil der Destillate zur Bereitung von Firnissen zu benutzen. Aber erst in der Mitte dieses Jahrhunderts begann man grössere Mengen von Steinkohlentheer der Destillation zu unterwerfen, um die darin enthaltenen Kreosotöle, welche zum Imprägniren von Bauholz dienten, zu gewinnen (englisches Patent von Bethell 1838). Die niedrig siedenden Antheile des Theers gab man anfangs verloren, später wurden dieselben zur Darstellung von Fleckwasser (besonders von Brönner in Frankfurt seit 1846) oder als Leuchtöle benutzt und in geringerem Maassstabe auch auf das von Mitscherlich entdeckte Nitrobenzol verarbeitet, welches wegen seines bittermandelölartigen Geruches unter dem Namen Mirbanöl zu Parfümeriezwecken Anwendung fand. Jedoch durfte auch da noch nicht von einer eigentlichen Theerindustrie die Rede sein; trotz der damals schon vielseitigen Anwendung war der Steinkohlentheer ein sehr lästiges Nebenprodukt der Leuchtgasbereitung, und waren die Gasanstalten froh, den Theer, der ihre Cisternen nutzlos füllte, nur überhaupt los zu werden.

Diese Verhältnisse erfuhren jedoch seit 1856 mit der Entdeckung der Anilinfarben eine vollständige Aenderung. Der Steinkohlentheer wurde ein geschätzter Artikel, und sein Preis stieg auf das Zehnfache. Man fing jetzt an, den Theer in grossem Maassstabe zu destilliren, die einzelnen Destillate sorgfältiger zu trennen und in reinerem Zustande in den Handel zu bringen. Hierdurch wurde es auch der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht, die Bestandtheile des Steinkohlentheers einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und vor Allem die Klasse der sogenannten aromatischen Verbindun-

---

tet: „Wenn erhitztes Bauholz mit kaltem Theer getränkt wird, so durchdringt er dessen Poren und giebt demselben eine ungewöhnliche Härte und Dauerhaftigkeit. Um den Theer brauchbar zu machen, muss derselbe abgedunstet werden, wodurch er eine zureichende Konsistenz erhält. Wenn dieser Process in verschlossenen Gefässen geschieht, so erhält man etwas von dem wesentlichen Oele, welches den Farbebereitern unter dem Namen Theeröl bekannt ist. Es wird zu dem Ende ein gewöhnlicher Kolben mit Kohlentheer gefüllt, und wenn er verlutirt ist, wird ein mässiges Feuer unterhalten, in dem der Theer im Anfange des Processes zum Aufsieden sehr geneigt ist. Der erste Uebergang besteht vorzüglich in einem braunen ammoniakalischen Fluido, welches indess mit einem guten Antheil Oel gemischt ist. Wenn im Fortgang des Processes die Hitze wächst, vermindert sich die Menge des ammoniakalischen Fluidi, und vermehrt sich die Menge des Oels und gegen das Ende der Operation geht Nichts als Oel über. Dieses Oel ist nicht mit dem ammoniakalischen Fluido gemischt, so dass beide Substanzen leicht durch Abseigern geschieden werden können. Das Oel ist eine gelbliche geringe Art von Terpentinöl und sehr brauchbar, um Firniss zu machen, Schiffe anzustreichen und zu anderen gröberen Anstrichen, die der Witterung ausgesetzt sind."

gen, für die durch die bahnbrechenden Arbeiten von Mansfield, A. W. Hofmann, Kekulé, Fittig, Beilstein u. A. ein reges Interesse wachgerufen worden war, auf das Genaueste zu studiren. Dass der Fleiss, mit welchem man sich diesem Studium hingab, sowohl für die Wissenschaft als auch für die Technik kein vergeblicher gewesen ist, sondern die reichsten Früchte getragen hat, beweist die stattliche Reihe der glänzenden Entdeckungen in dem Gebiete der Farbstoffe und das schnelle Aufblühen der Farbenindustrie in Deutschland.

Der Steinkohlentheer wurde anfangs zur Gewinnung des für die Anilinbereitung erforderlichen Rohbenzols nur bis auf weiches Pech destillirt. Seit der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Graebe und Liebermann (1868) gewinnt man auch die hochsiedenden Antheile des Theers, um daraus Anthracen darzustellen. Ausser dem letzteren und dem Benzol und dessen Homologen (Toluol und Xylol) werden heute noch Phenol (und Kresol), Naphtalin und Chinolin aus dem Theer isolirt. Das Phenol wird wegen seiner desinficirenden Eigenschaften und als Ausgangsmaterial für die Pikrinsäure, Korallin und Salicylsäure schon seit längerer Zeit in beträchtlichen Quantitäten gewonnen; das Naphtalin, welches in grösseren Mengen im Theer vorkommt, fand anfangs keine rechte Verwendung, heute dient es besonders zur Darstellung von Azofarbstoffen und Phtalsäure, ausserdem für Desinfektionszwecke und als Mittel gegen niedere Thiere (Reblaus). Das letzte gilt auch von den Chinolinbasen.

Wie gross der Umfang ist, welchen die Theerindustrie angenommen hat, geht aus den Mengen von Steinkohlentheer hervor, welche jährlich zum Zwecke der Darstellung von künstlichen Farbstoffen und Leuchtölen destillirt werden.

Davon kommen auf:

England . . .	ca. 400000 t
Deutschland. .	65000 t
Frankreich . .	60000 t
Belgien . . .	50000 t
Holland . . .	15000 t
im Ganzen	590000 t

Bei dem grossen Werthe, welchen der Steinkohlentheer dadurch erlangt hat, dass er das Ausgangsmaterial für die künstlichen Farbstoffe bildet, kann es nicht auffallend erscheinen, dass man neuerdings diesen früher nur als Nebenprodukt bei der Gasbereitung erhaltenen Stoff auch bei der Koksdarstellung zu gewinnen sucht. Vor der Hand befindet sich diese neue Industrie zwar noch in dem

Anfangsstadium, aber sie hat doch schon bemerkenswerthe Resultate aufzuweisen und darf daher hier nicht übergangen werden.

Die Fabrikation von Koks zu metallurgischen Zwecken als Ersatz für Holzkohle kam in England auf, also in demjenigen Lande, welches die grösste Hüttenindustrie besitzt, welches ebenso viel Steinkohlen als alle Länder der Erde zusammen producirt, und in welchem die Koksbereitung noch heute am intensivsten betrieben wird. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts war die Verwendung von Koks in den englischen Eisenwerken schon ganz allgemein. Auf dem Kontinente wurde der erste Koksofen am 21. September des Jahres 1796 zu Gleiwitz in Oberschlesien in Betrieb gesetzt. Die Koksindustrie ist weit bedeutender als die Gasindustrie, und kann man rechnen, dass etwa dreimal so viel Steinkohle auf Koks als auf Gas verarbeitet wird. Es giebt Kokereien in England, welche täglich 10000 t Steinkohle in Koks verwandeln. In Deutschland werden in etwa 13000 Oefen jährlich ca. 9 bis 10 Millionen Tonnen Kohle verkokt und gegen 6 bis 7 Millionen Tonnen Koks producirt.

Die meisten Oefen, in welchen Koks dargestellt wird, sind derartig eingerichtet, dass, wie schon oben erwähnt wurde, die Nebenprodukte Gas, Theer und Ammoniak nicht kondensirt, sondern in die Feuerung geführt werden, um zu der Heizung beizutragen.

Aber bereits ehe der Steinkohlentheer für die Darstellung von künstlichen Farbstoffen die ihm heute zukommende Bedeutung erlangt hatte, nämlich im Jahre 1856, konstruirte der französische Ingenieur C. Knab[1]) Koksöfen, bei welchen er eine Vorrichtung zur Gewinnung des Theers und des Ammoniaks anbrachte. Nur die nicht kondensirbaren Gase wurden zur Heizung verwendet. Diese Oefen hatten nur die geringe Höhe von 1 m, daher fiel der Koks nicht genügend dicht aus; sie wurden bald darauf von Carvès[2]) in sehr erheblicher Weise verbessert und zwar in der Art, dass sie schmal und hoch gebaut und auch mit Wandheizung statt der von Knab ausschliesslich benutzten Sohlenheizung versehen wurden. Dadurch wurde erreicht, dass ein dichterer und daher für metallurgische Zwecke brauchbarerer Koks erhalten wurde. Ein von Carvès konstruirter Koksofen ist Fig. 2 (a. f. S.) abgebildet[3]).

Trotzdem nun bereits ca. 150 solcher verbesserten Oefen in Bessèges und Terre-Noire in Betrieb gesetzt wurden, fand diese Neuerung in der Koksbereitung weder in England noch in Deutsch-

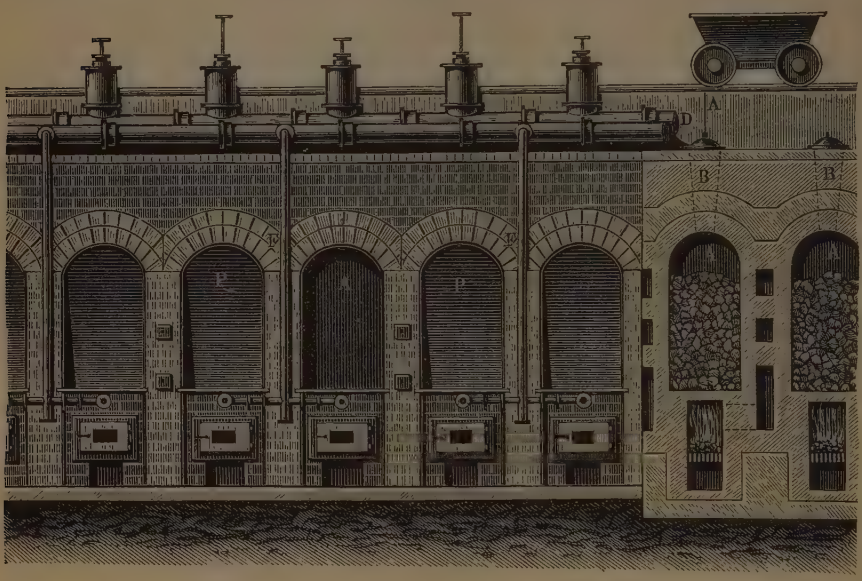
---

[1]) C. Knab, Etude sur les goudrons et leurs nombreux dérivés (Paris, Lacroix); Dingl. (1859) **154**, 97. — [2]) Bull. soc. de l'ind. min. (1880) **12**, 283. — [3]) Die Abbildung stammt aus dem Dict. de chim. von Wurtz, Artikel: Goudrons.

land Eingang. Was das letztere Land anbetrifft, so ist der Grund für diese auffallende Thatsache darin zu suchen, dass man nicht im Stande war, mit deutschen Kokskohlen, welche einen sehr heissen Ofengang verlangen, in den Knab-Oefen, welche einen ziemlich kalten Gang hatten, guten Koks darzustellen.

Erst in neuerer Zeit, als zwei Nebenprodukte der Koksbereitung, nämlich Theer und Ammoniak, eine immer mehr zunehmende Be-

Fig. 2.



Koksofen nach Carvès.

A A Oefen, werden durch die Oeffnungen *B B* gefüllt und durch die Thüren *P P* geschlossen. — Die durch Glockenexhaustoren herausgesaugten Dämpfe setzen in *D* den Theer ab, während die unkondensirten Gase durch *F* unter die Sohle der Oefen geführt werden und dort zum Heizen dienen.

deutung erlangten, hat man sich sehr eingehend mit dieser Frage beschäftigt und ist mit grosser Energie an die Konstruktion von Koksöfen, welche die Gewinnung der Nebenprodukte bezwecken, gegangen. Die grosse Rührigkeit, welche auf diesem Gebiete jetzt entwickelt wird, zeigt sich auch deutlich durch die zahlreichen Patente, die auf derartige Oefen genommen werden und die vielen Veröffentlichungen[1]) über diesen Gegenstand.

---

[1]) Vergl. besonders A. Hüssener, Stahl und Eisen (1883) **3**, 403; Otto, ibid. (1884) **4**, 396; Dingl. (1870) **197**, 411; (1880) **236**, 58; (1883) **248**, 209; **250**, 522; (1884) **252**, 36, 253, 254; (1884) **254**, 32; Chemikerztg. (1884) **8**, 413, 729, 915;

Obwohl aber in den letzten Jahren die wahrhaft fieberhafte Thätigkeit auf diesem Gebiete eine Reihe von bemerkenswerthen Erfindungen, welche bereits zu den besten Hoffnungen berechtigen, hervorgerufen hat, so ist die ganze Einrichtung doch heute noch zu neu, um ein definitives Urtheil über dieselbe gestatten zu können.

Was für diese Industrie im Allgemeinen gilt, muss noch insbesondere von den zahlreichen Ofensystemen gesagt werden, welche zur Darstellung von Koks mit Gewinnung der Nebenprodukte angegeben und deren Konstruktion grösstentheils durch Patente geschützt ist. Welcher dieser Oefen sich schliesslich als der geeignetste bewähren wird, kann erst durch mehrjährige Erfahrungen über die Betriebsresultate, besonders in Bezug auf Reparaturen, festgestellt werden.

Um die Einführung von Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte haben sich in Deutschland besonders A. Hüssener[1]), C. Otto[2]) und F. W. Lürmann[3]), in England der Ingenieur Simon in Manchester Verdienste erworben. Die von den Genannten in die Praxis eingeführten Oefen lehnen sich an bekannte Koksöfensysteme an und zwar sind die Oefen von Hüssener eine Modifikation des Ofens von Carvès, den Otto'schen Oefen liegt das System von Coppée zu Grunde. Letztere haben neuerdings eine wesentliche Verbesserung in sofern erfahren, als sie gemäss einem Patente von G. Hoffmann[4]) in Neu-Lässig bei Gottesberg mit Siemens'schen Lufterhitzern und Zugumkehr versehen werden, wodurch zuerst der Hauptmangel aller bis dahin gebauten Oefen, die unvollkommene Verbrennung der abgekühlten Gase, durch überhitzte Luft beseitigt wurde.

Von den Koksöfen[5]), in welchen die Nebenprodukte gewonnen werden, existiren bereits über 800 und wird diese Zahl in den nächsten Jahren voraussichtlich schnell überschritten werden.

Davon sind in:

Deutschland	500	Oefen
Frankreich	180	„
Belgien	100	„
England	50	„
	830	Oefen

Journ. Chem. Ind. (1883) **2**, 495; (1884) **3**, 101; F. W. Lürmann, Stahl und Eisen (1885) **5**, Nr. 6.

[1]) D. R.-P. 20196 v. 5. März 1882; Stahl und Eisen (1883) **3**, 404. — [2]) D. R.-P. 16436, 19040 u. 20908; Stahl u. Eisen (1883) **3**, 406. — [3]) D. R.-P. 13021 und viele Zusatzpatente. — [4]) D. R.-P. 18795 v. 8. Mai 1881 und Zusätze D. R.-P. 25825 u. 26421 übertragen an Dr. C. Otto & Co. in Dalhausen a. d. R. — [5]) Vergl. Stahl und Eisen (1883) **3**, 403, 560; (1884) **4**, 39, 49, 274, 396.

In jedem Ofen werden durchschnittlich täglich $2^1/_4$ t Kohle verarbeitet. Daraus entstehen 2,5 bis 3,5 Proc. Theer und 1 Proc. schwefelsaures Ammoniak. Der Theer enthält weniger Benzol als der Gastheer, weil die Kokskohle jüngeren Ursprungs als die Gaskohle und die Vergasungstemperatur in den Koksöfen niedriger als in den Gasretorten ist.

Zweites Kapitel.

Bildung des Steinkohlentheers. — Trockene Destillation. — Einfluss des Ausgangsmaterials und der Destillationsmethode auf die Bildung einzelner Theerbestandtheile.

Die Bildung des Steinkohlentheers.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse lässt sich eine vollständige Theorie der Theerbildung freilich noch nicht geben, es scheint jedoch nicht uninteressant, diejenigen Beobachtungen und Ansichten, welche sich auf die Bildung des Theers und einzelner Bestandtheile desselben beziehen, zusammenzustellen.

Der Steinkohlentheer wird sowohl bei der Leuchtgasfabrikation als auch bei der Koksbereitung (mit Gewinnung der Nebenprodukte) durch Erhitzen von Steinkohlen in Apparaten (Retorten, Oefen) unter Luftabschluss dargestellt, also durch einen Process, welchen wir als **trockene Destillation** bezeichnen.

Nun verhalten sich die verschiedenen organischen Körper, wenn sie unter gewöhnlichen Umständen destillirt werden, bekanntlich ungleich. Während Substanzen von einfacher Konstitution, wie Alkohol, Aether, Chloroform oder Kohlenwasserstoffe, unzersetzt flüchtig sind, erleiden andere, welche, wie Weinsäure oder die Holzfaser, eine komplicirtere Zusammensetzung haben, oder wie die Steinkohle, Knochen etc. aus einem Gemenge von derartigen organischen Substanzen mit anorganischen Materien bestehen, meist eine vollständige tiefgreifende Umwandlung. Sie gehen nämlich in eine Anzahl von Gasen und Dämpfen, welche entweichen, über, während Kohle abgeschieden wird, welche gleichzeitig mit etwa vorhandenen anorganischen Bestandtheilen (Aschenbestandtheilen) zurückbleibt.

Bei allen derartigen Destillationsprocessen unterscheidet man gewöhnlich vier Produkte ganz besonders und belegt dieselben je

nach ihrer Herkunft, ihrer chemischen Zusammensetzung oder ihrer Verwendung mit besonderen Namen. Es sind dieses 1) das nicht kondensirbare Gas, dann die kondensirbaren Dämpfe, die sich in den meisten Fällen in 2) eine wässerige und 3) eine ölige Schicht sondern und endlich 4) der kohlige Destillationsrückstand.

Das aus den Steinkohlen oder ähnlichen Materialien erhaltene gasförmige Produkt führt seiner Bestimmung gemäss im Allgemeinen den Namen Leuchtgas, das wässerige Destillat wird, wenn aus Steinkohlen gewonnen, als Gaswasser oder, weil es viel Ammoniaksalze gelöst enthält, als Ammoniakwasser bezeichnet. Die öligen Destillate der Knochen werden Thieröle genannt, die entsprechenden Produkte, welche aus Holz, Torf, Braunkohle oder Steinkohle erhalten werden, und welche durch Kohlenflugstaub braun oder schwarz gefärbt sind, werden als Theere bezeichnet. Holzkohle, Thierkohle, Koks sind die Destillationsrückstände des Holzes, der Knochen, der Steinkohle.

Die Zusammensetzung dieser vier Arten von Produkten, welche überall auftreten, wo organische Substanzen fabrikmässig der trockenen Destillation unterworfen werden, also besonders bei der Destillation von Holz, Torf, Braunkohle oder Steinkohle, hängt sowohl von dem Ausgangsmaterial als auch von der Destillationsmethode ab. Dass das erstere von wesentlichem Einfluss auf die Bildung der daraus entstehenden Produkte ist, kann wohl im Allgemeinen als selbstverständlich vorausgesetzt werden. Aber auch die Destillationsmethode, also insbesondere die Temperatur, der Gasdruck, die angewendeten Apparate und die Zeit spielen eine Rolle und tragen wesentlich zu der grösseren oder geringeren Zersetzung des Ausgangsmaterials und Bildung ganz bestimmter Produkte bei.

Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

1. Einfluss des Ausgangsmaterials

Oefters tritt bei der Destillation organischer Körper nur Abspaltung von Wasser ein. Phtalsäure liefert Wasser und Phtalsäureanhydrid, essigsaures Ammoniak geht in Wasser und Acetamid über. In anderen Fällen entweicht Kohlensäure, wie z. B. beim Erhitzen von α-Diamidobenzoësäure, welche in Kohlensäure und p-Phenylendiamin gespalten wird. Bei komplicirter zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Substanzen, z. B. bei der Destillation von Weinsäure oder Kohlenhydraten entsteht unter Bildung von Wasser und Kohlenoxyd oder Kohlensäure eine Art intramolekularer Verbrennung;

daneben werden einfach zusammengesetzte sauerstoffhaltige organische Körper, wie Aceton, Methylalkohol, Essigsäure, Brenztraubensäure etc., welche sich unzersetzt verflüchtigen, gebildet. Aus stickstoffhaltigen organischen Materien, z. B. dem Leim der Knochen, aus Federn oder Wolle, werden Ammoniak und organische Basen, oder auch Cyanammonium erzeugt, während eine stickstoffhaltige Kohle zurückbleibt. Wenn schwefelhaltige organische Substanzen von höherem Molekulargewicht destillirt werden, so tritt der Schwefel derselben je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff als schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffoxysulfid oder Schwefelwasserstoff aus; ist die Substanz gleichzeitig stickstoffhaltig, auch als Schwefelammonium oder Schwefelcyanammonium.

Bei Anwendung dieser Betrachtungen auf diejenigen Materialien, welche im Grossen vorzugsweise trocken destillirt werden, also auf einige Holzarten, Torf, Braunkohle und die in der Leuchtgasfabrikation benutzten Steinkohlen, wird man schon aus der Zusammensetzung derselben auf ihre Destillationsprodukte Schlüsse machen können.

Es enthalten im Durchschnitt nach Abzug der Aschenbestandtheile 100 Thle.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff[1])
Birkenholz	48,60	6,37	45,03
Buchenholz	49,43	6,07	44,50
Fichtenholz	51,59	6,11	42,30
Torf	60,44	5,59	33,97
Braunkohle	74,20	5,89	19,91
Gaskohle	82,57	5,41	12,02
Gaskohle	87,04	4,82	8,14

Wie sich aus dieser Zusammenstellung ergiebt, nimmt der Kohlenstoffgehalt von dem Holz nach dem Torf und der Braunkohle bis zur Steinkohle zu, während der Wasserstoffgehalt wenig, der Sauerstoffgehalt hingegen stark abnimmt. Dieses ist aber für das Verhalten dieser Stoffe bei der trockenen Destillation von der grössten

[1]) Der Stickstoffgehalt, welcher nur wenige Procente beträgt, ist der Einfachheit halber zu dem Sauerstoffgehalt addirt.

Wichtigkeit. In allen Fällen besteht nämlich der bei der Destillation bleibende Rückstand — abgesehen von den anorganischen Bestandtheilen — fast nur aus Kohlenstoff. Der Gehalt an letzterem beträgt z. B. bei gutem Koks 94 bis 97 Proc.; der Rest ist Asche. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff jener Substanzen hingegen verflüchtigen sich mit einem Theile des Kohlenstoffs in Form von anorganischen und organischen Körpern, deren Qualität und Quantität grösstentheils von der Zusammensetzung des Rohproduktes abhängt.

Aus dem an Wasserstoff und Sauerstoff reichen Holze entstehen daher auch vorwiegend wasserstoffreiche und sauerstoffreiche Destillationsprodukte: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methylalkohol, Aceton, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Die flüchtigen Destillationsprodukte des Torfes und der Braunkohle dagegen enthalten bereits weit geringere Mengen von Essigsäure und anderen sauerstoffreichen Verbindungen, an Stelle des Methylalkohols treten reichliche Mengen von Methylverbindungen der Phenole auf, an Stelle niedrig siedender, flüssiger, petroleumartiger erscheinen hoch siedende, feste Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe (Paraffin) und daneben schon eine grössere Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe. Letztere finden sich aber vorwiegend in dem aus Steinkohle erhaltenen Steinkohlentheer, der ausserdem noch reich an Ammoniak und Basen der Pyridinreihe ist.

Es kann dieses nicht auffallen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass Torf, Braunkohle und Steinkohle aus Holzfasern entstanden sind, welche einen der trockenen Destillation ganz ähnlichen Verkohlungsprocess bereits durchgemacht haben und verschiedene Stadien eines solchen darstellen. Der zu unserer Zeit entstandene und noch immer entstehende Torf ist ja nichts anderes als der Zersetzungsrückstand unter Wasser vermoderter Holzfasern und zwar wesentlich von Algen, Moosen und Gräsern. Die Braunkohle hat sich in derselben Weise aus Koniferen, Laubhölzern und Palmen der Tertiärzeit gebildet. Auch die Steinkohle, welche riesigen urweltlichen Farnen, Schachtelhalmen, Sigillarien und Lepidodendren ihr Dasein verdankt, muss man sich wie den Torf entstanden denken. Ausserdem wurden aber Braunkohle und Steinkohle durch den ungeheuren Druck der auf ihr lastenden Gesteine und vielleicht auch durch die Hitze des Erdinneren weiter zersetzt und in eine gleichförmige Masse umgewandelt[1]). Hierbei bildeten sich aus der Holzfaser Wasser, Kohlen-

[1]) Man kann den in der Natur im Laufe ungeheurer Zeiträume verlaufenen Process künstlich nachahmen und eine der Steinkohle ähnliche Substanz er-

säure, Grubengas und eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe, welche wir in Säuerlingen, als schlagende Wetter, Steinöl, Asphalt oder Ozokerit in der Nähe der Flötze oder durch Wasser weitergeführt an anderen Stellen wiederfinden. Alle diese Zersetzungen der Holzfaser geschahen aber wesentlich, wie sich aus der oben gegebenen Tabelle ergiebt, auf Kosten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, während der Kohlenstoff mehr und mehr angereichert wurde. Es ist aber einleuchtend, dass der letztere nicht ausschliesslich im freien Zustande abgeschieden wurde, sondern dass ein Theil desselben mit den anderen Elementen des betreffenden Ausgangsmaterials zunächst nicht flüchtige organische Substanzen bildete, welche dann im Laufe der Zeit weitere Veränderungen erfuhren, indem immer kohlenstoffreichere Verbindungen daraus gebildet wurden. Die Zersetzung der Braunkohle und Steinkohle schreitet auch heute noch immer weiter fort. Aus der ersteren wird im Laufe der Zeit Steinkohle entstehen, die letztere geht in die kohlenstoffreichste Kohlenart, den Anthracit über. Aber auch damit ist die Verkohlung der Holzfaser noch nicht beendigt, sondern erst dann, wenn aus ihr reiner Kohlenstoff, also Graphit entstanden ist, vorausgesetzt, dass der Mensch nicht früher eingreift und den Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt der Atmosphäre zurückgiebt, woher er wieder zum Aufbau der Holzfaser von den Pflanzen entnommen wird.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich von selbst, dass Torf, Braunkohle und Steinkohle bei der trockenen Destillation Produkte liefern, die von einander und von denen aus der Holzfaser verschieden sein müssen, weil sie gleichsam verschiedene Phasen eines der trockenen Destillation sehr ähnlichen Zersetzungsvorganges der Holzfaser sind. Es können daher eben aus der Steinkohle nicht mehr so zahlreiche sauerstoffreiche und wasserstoffreiche Verbindungen entstehen, wie aus Holz oder selbst aus Torf oder Braunkohle, weil derartige Destillationsprodukte bereits durch die vorangegangenen Verkohlungsprocesse entfernt sind. Es darf uns auch nicht überraschen, dass bei der Destillation der Steinkohle so besonders reichlich aromatische Substanzen auftreten. Wenngleich die Bildung derselben sich auch theilweise auf die bei der Zersetzung der Steinkohlen angewendete hohe Temperatur zurückführen lässt, so ist doch auch die Annahme nicht ausgeschlossen, dass die Steinkohlen an und für sich vielleicht schon aromatische Substanzen enthalten. Wenigstens spricht dafür die Backfähigkeit der Steinkohlen. Auch erhielt Guignet beim Erhitzen von fein gepulverter Kohle mit Salpetersäure Styphninsäure.

---

zeugen, wenn man Holzfaser mit Wasser einem starken Druck aussetzt. (Cagniard-Latour, Jahresb. 1850, 541. Fremy, Ber. (1879) 12, 2077.)

Ob aber diese etwa vorhandenen aromatischen Körper die Reste von in den ehemaligen Pflanzen vorhandenen Harzen und Terpenen sind, welche der Verwesung widerstanden haben, oder ob sie durch den Verkohlungsprocess erst entstanden sind, dürfte wohl nicht zu entscheiden sein.

Ausser dem Kohlenstoff hat sich auch der Stickstoff in den Kohlen angereichert. Derselbe tritt bei der trockenen Destillation mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu den zahlreichen im Steinkohlentheer vorhandenen organischen Basen und mit Wasserstoff allein zu Ammoniak zusammen.

Der Steinkohlentheer ist ferner reich an schwefelhaltigen organischen Substanzen. Der Schwefel stammt aus den in den Steinkohlen vorhandenen reichlichen Mengen von Schwefelkies.

Weiterhin ist zu bemerken, dass die Steinkohle kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Substanzen ist, dessen Zusammensetzung nach den lokalen Verhältnissen sehr wechselt. Aus diesem Grunde enthält auch — selbst bei derselben Destillationsmethode — der Steinkohlentheer nicht immer dieselben Bestandtheile oder wenigstens die Bestandtheile nicht immer in demselben Verhältniss.

Vor Allem unterscheiden sich — abgesehen von der verschiedenen Fabrikationsmethode — Gastheer und Kokstheer auch deshalb wesentlich von einander, weil zur Darstellung des letzteren eine jüngere Steinkohle, die sogenannte Schmelzkohle dient. Die Koksöfen geben durchschnittlich 2,5 bis 3,5 Proc. Theer, während in den Gasanstalten 3,5 bis 6 Proc. (im Durchschnitt 4,7 Proc.) Steinkohlentheer gewonnen werden. Der Kokstheer enthält weniger Benzol als der Gastheer.

Dann ist auch der Gastheer, bei sonst ziemlich gleicher Darstellungsmethode, in Qualität und Quantität abhängig von der angewendeten Steinkohlenart. Im Allgemeinen kann man darüber Folgendes sagen. Von den deutschen Gaskohlen geben die oberschlesischen den besten Theer, die westphälischen nur einen geringwerthigen. Der Theer der englischen Newcastlekohlen ist reich an Naphtalin und Anthracen, der der Wigankohlen reich an Benzol und Phenol. Ausserdem muss hier erwähnt werden, dass das Leuchtgas heute öfters nicht aus einer Sorte Steinkohle allein dargestellt wird, sondern dass man öfters mehrere Sorten Steinkohle mischt oder den zu vergasenden Kohlen allerlei Zusätze von Braunkohle, Braunkohlentheer, Petroleumrückständen, Bogheadkohle etc. giebt, durch deren Zersetzung der Theer nicht immer an Werth gewinnt.

Bei dieser Gelegenheit mag eines bereits erloschenen Patentes[1]) von Emil Heusser in Dürkheim gedacht sein. Dasselbe lautet: Verfahren zur

[1]) D. R.-P. 24758 v. 7. Januar 1883. Das Patent ist erloschen.

Darstellung niedrigsiedender und hochsiedender Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Chlor und Salzsäure, bezw. von Chlorzink und Salzsäure auf die bei der trockenen Destillation der Steinkohlen oder eines Gemisches von Steinkohlen mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheerölen entstehenden Oele.

Nach diesem Patent unterwirft man, um niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe zu erhalten, ca. 1000 kg zerkleinerte Kohle in einer thönernen Gasretorte der trockenen Destillation und leitet vom Beginn des Heizens an in die Retorte so lange Chlorgas und Salzsäure, bis sich aus den Steinkohlen keine kondensirbaren Gase mehr entwickeln.

100 Thle. des auf diese Art gewonnenen Theers sollen enthalten:

10 Thle. Wasser.

18 Thle. Rohbenzol (von 60 bis 180° siedend, davon 10 Thle. gereinigtes bis 150° siedendes Benzol).

20 Thle. eines Gemenges von Chlorsubstitutionsprodukten und Additionsprodukten mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, worunter Naphtalin und Spuren von Anthracen.

52 Thle. Asphalt, der in Wasser von 80° biegsam wird.

Um eine reichlichere Ausbeute an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, als unter gewöhnlichen Umständen, zu gewinnen, destillirt man 1000 kg pulverisirter Steinkohle mit 30 kg festem Chlorzink unter gleichzeitigem Einleiten von Salzsäuredämpfen.

2. Einfluss der Fabrikationsmethode.

Die Bildung der einzelnen Bestandtheile des Steinkohlentheer ist jedoch nicht allein von dem Ausgangsmaterial, sondern auch von der Fabrikationsmethode abhängig.

Dabei kommen besonders in Betracht die Temperatur, die Zeitdauer der Destillation, das Material der Apparate (Retorten) und der in den Apparaten herrschende Druck.

Um beurtheilen zu können, welche Wirkung die Temperatur bei der Theerbildung hat, ist es nöthig, von einigen Versuchen Kenntniss zu nehmen, welche über das Verhalten einiger organischer Körper bei starker Hitze angestellt worden sind.

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass man die Dämpfe dieser Substanzen durch glühende Röhren leitete. Zu derartigen Experimenten kann man sich eines Apparates bedienen, welchen der Verfasser zur Darstellung von Diphenyl aus Benzol mit Vortheil angewendet hat. Dieser in Fig. 3 (a. f. S.) abgebildete Apparat ist folgendermaassen eingerichtet. Ein Porzellanrohr oder besser ein eisernes Rohr (Flintenlauf oder Gasrohr) wird in einem schief gestellten Gasofen von grosser Heizkraft oder einem mit Holzkohlen geheizten Chamotteofen mehr oder weniger stark erhitzt. Für gewöhnlich dürfte Rothgluth genügen. Das niedriger liegende Ende des Rohres wird durch einen gläsernen, kupfernen oder eisernen Vorstoss mit einer Vorlage verbunden, welche man, um niedriger siedende Substanzen sofort zu entfernen, in ein Wasserbad oder Oelbad von bestimmter Temperatur setzen kann. In das höher liegende Ende lässt man die zu zersetzende Substanz eintreten und zwar bei flüssigen Körpern am geeignetsten

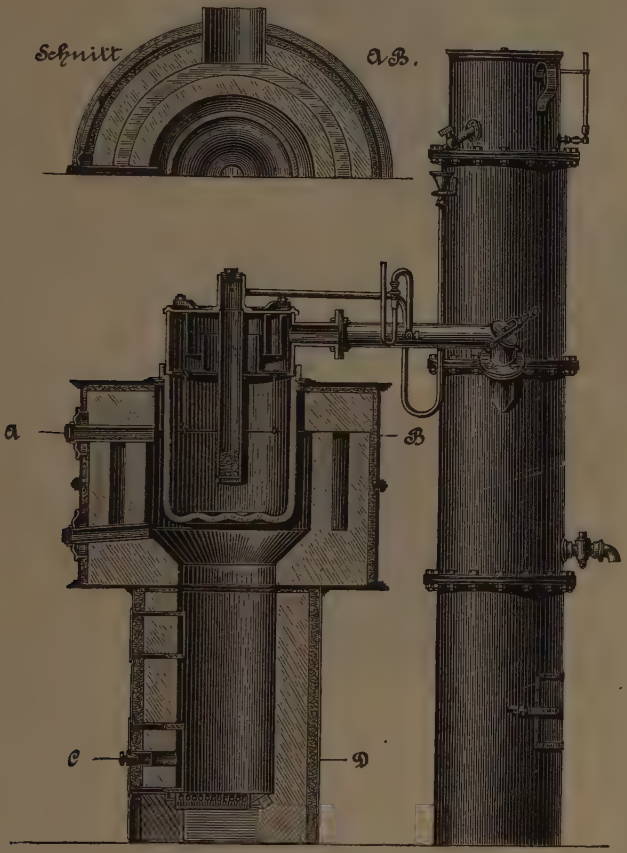
Fig. 3.

Apparat zur Zersetzung organischer Dämpfe durch starke Hitze.

durch einen Tropftrichter, der zugleich als Sicherheitsvorrichtung bei etwaigen Verstopfungen des Rohres durch ausgeschiedene Kohle dient. Ein Anfüllen des Rohres mit Holzkohle, Bimsstein, Ziegelstücken, Glasscherben, ferner Bleioxyd, Metallchloriden etc., wie es öfters empfohlen wird, ist meistens zwecklos, da die Füllung nicht heiss genug wird und ausserdem das Verstopfen des Rohres durch Kohle sehr befördert.

Für Versuche im grösseren Maassstabe sind Röhren nicht empfehlenswerth. Enge Röhren werden bald verstopft und weite Röhren werden im

Fig. 4.



Apparat zur Oelgasbereitung von P. Suckow & Comp.

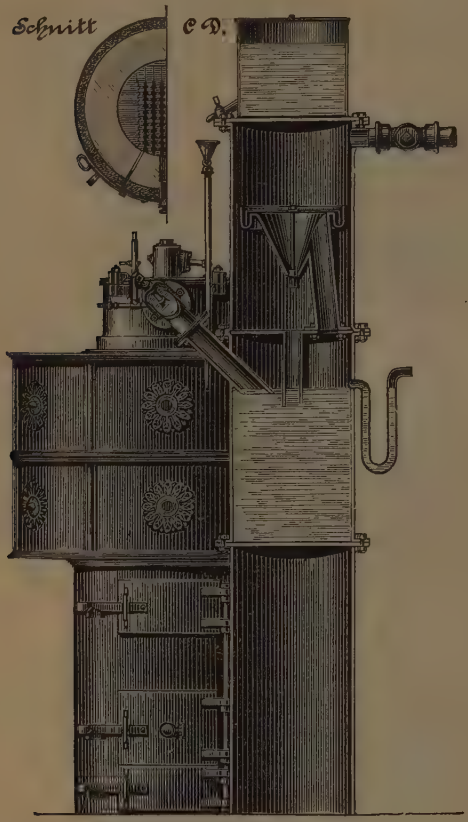
Durchschnitt durch die Retorte und äussere Ansicht des Theerkondensators.

Inneren nicht heiss genug. Geeigneter ist es, zu dergleichen Versuchen sich derjenigen Apparate zu bedienen, welche zur Bereitung von Oelgas in Anwendung sind. Brauchbare Systeme sind z. B. die von Pintsch[1]), Hirzel[2]),

[1]) D. R.-P. Nr. 1797 v. 3. Juli 1877; Zusatz Nr. 6792 v. 31. December 1878; Dingl. (1880) **237**, 229 (Abbild.). — [2]) D. R.-P. Nr. 405 von 11. September 1877 und Zusätze Nr. 1218 und 25909; Dingl. (1880) **237**, 228 (Abbild.).

oder von P. Suckow & Comp.[1]) in Breslau. Ein von der letzteren Firma konstruirter Apparat, welcher auch ohne jede weitere Erklärung verständlich ist, wird durch die Fig. 4 und 5 wiedergegeben.

Fig. 5.



Apparat zur Oelgasbereitung von P. Suckow & Comp.

Durchschnitt durch den Theerkondensator und äussere Ansicht der Retorte.

Um die schweren Oele zu zersetzen, bewährte sich nach Behrens[2]) am besten ein aus feuerfesten Steinen gemauerter Ofen mit geheizter Sohle. Derselbe wurde bis zu einer zwischen Rothgluth und Weissgluth gelegenen Temperatur erhitzt, und alsdann in denselben ein fingerdicker, kontinuirlicher Strahl schweren Oels durch ein S-Rohr hineingeleitet. Die Verdichtungsvorrichtungen bestanden aus der gewöhnlichen Hydraulik und sehr weiten Röhren, welche trotz ihres bedeutenden Durchmessers noch häufig durch Naphtalin und den durch die Gase und Dämpfe mitgeführten Russ verstopft wurden. In der Hydraulik, welche am Fusse des Ofens lag, verdichtete sich der grösste Theil des nicht zersetzten Oels, während der übrige Theil nebst Naphtalin und den gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen sich erst in dem Kühlrohr von den Gasen trennte. Aus den schweren Oelen erhielt Behrens 2 Proc. Benzol und Toluol neben wenig Xylol und Spuren von Cumol.

Schon früher hatten Priestley und Vauquelin, Saussure, Thénard bemerkt, dass Alkohol durch starke Hitze in einen krystallinischen Körper übergeht; Reichenbach erklärte denselben für identisch mit Naphtalin. Magnus beobachtete dann, dass Aethylen bei Dunkelrothgluth sich in Kohle und einen naphtalinhaltigen Theer verwandelt. Später fand Berthelot, dass aus Alkohol neben Naph-

[1]) D. R.-P. Nr. 7303 v. 9. Mai 1879; Dingl. (1880) 237, 230 (Abbild.). — [2]) J. pr. Ch. (1873) N. F. 6, 279.

talin auch Benzol, Phenol, Essigsäure und Aldehyd gebildet werden. Bei der Zersetzung der Essigsäure erhielt er Naphtalin, Benzol, Phenol und Aceton. Für die Theorie der Bildung des Steinkohlentheers wichtig sind besonders diejenigen Versuche, welche Berthelot[1]) mit den Kohlenwasserstoffen selbst anstellte. Aus denselben geht hervor, dass selbst die einfachsten Repräsentanten durch Austritt von Wasserstoff oder Abspaltung von Kohlenstoff zu komplicirten Kohlenwasserstoffen zusammentreten, dass aber auch umgekehrt höhere Kohlenwasserstoffe in einfacher zusammengesetzte gespalten werden können. Es lieferten:

Grubengas . .	Propylen, Benzol und Naphtalin,
Aethan	Aethylen und Wasserstoff,
Aethylen . . .	Aethan, Acetylen und theerige Produkte,
Acetylen . . .	Wasserstoff, Aethan, Aethylen, Benzol, Styrol, Metastyrol und Naphtalin,
Benzol	Diphenyl, Wasserstoff und hochsiedende Kohlenwasserstoffe[2]),
Toluol	Benzol, Naphtalin, Anthracen und hochsiedende nicht näher untersuchte Körper[3]), ausserdem Wasserstoff, Grubengas und Acetylen,
Styrol	Benzol und Acetylen,
Xylol	Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen und andere nicht näher beschriebene Körper,
Cumol	Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Naphtalinhydrür, Anthracen und Chrysen.

Ferner studirte Berthelot das Verhalten von Gemengen von Kohlenwasserstoffen gegen starke Hitze: Ein Gemisch von Benzol und Aethylen wurde in Styrol, Naphtalin, Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Aus Styrol + Aethylen entstanden Benzol und Naphtalin,
aus Styrol + Benzol: Naphtalin und Anthracen,
aus Benzol + Naphtalin: Anthracen u. s. w.

Ausser Berthelot haben sich noch andere Chemiker, namentlich Graebe, G. Schultz, Barbier und Carnelly mit der Zersetzung organischer Körper unter dem Einflusse starker Hitze beschäftigt und sind zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen. Z. B. liefert das Terpentinöl nach Berthelot[4]) und G. Schultz[5]) beim Durchleiten durch glühende Röhren die folgenden auch im Stein-

---

[1]) Ann. (1867) **142**, 254. — [2]) Vergl. G. Schultz, Ann. (1874) **174**, 203; (1880) **203**, 118. — [3]) Vergl. C. Graebe, Ber. (1874) **7**, 48. — [4]) Ann. chim. phys. [4] **16**, 165. — [5]) Ber. (1877) **10**, 113.

kohlentheer vorkommenden Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, zwei Xylole, Cumol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen.

Eine praktische Bedeutung versprechen diejenigen Beobachtungen zu erlangen, nach welchen die sonst wenig verwendbaren hochsiedenden Oele des Holztheers, Braunkohlentheers und der Petroleumrückstände beim Durchleiten durch glühende mit Kohle, Bimsstein etc. angefüllte Röhren in für die Technik wichtige aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen übergeführt werden können. Diese Versuche wurden fast gleichzeitig von Letny[1]), Lissenko[2]), Liebermann und Burg[3]), Wichelhaus und Salzmann[4]) und Atterberg[5]) ausgeführt und gaben möglichst übereinstimmende Resultate. Die von Liebermann und Burg bei der Zersetzung von Braunkohlentheer durch starke Hitze erhaltenen Ausbeuten an technisch werthvollen Kohlenwasserstoffen sind geeignet, die Aufmerksamkeit der Techniker auf diese Reaktionen zu lenken und zu Versuchen in grösserem Maassstabe aufzufordern[6]).

Braunkohlentheer von H. O. Schmidt in Zeitz gab nach dem Ueberleiten über Holzkohle in Procenten der angewandten Substanz:

und zwar Fraktion	Gesammtausbeute	vom Siedepunkt 80—120°	vom Siedepunkt 120—310°	Anthracenöle	Rohanthracen	Pech
190—280°	48	4	20	12	0,8	12
280—320°	47	4,5	18	12	0,9	10
über 320°	37	3	12	16	1	8

Aus diesen Versuchen ergiebt sich Folgendes. Wenn auch die meisten organischen Substanzen von einfacher Konstitution, wie oben erwähnt, unter gewöhnlichen Umständen unzersetzt destillirt werden können, so verhalten sie sich doch ganz anders, wenn man sie in Dampfform einer starken Hitze aussetzt, also z. B. ihre Dämpfe durch zum Glühen erhitzte Röhren leitet. Unter diesen

[1]) Ber. (1877) **10**, 412; **11**, 1210; Dingl. (1878) **229**, 353. — [2]) Ber. (1878) **11**, 342. — [3]) Ibid. (1878) **11**, 723. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 802, 1431. — [5]) Ibid. (1878) **11**, 1222. — [6]) Vergl. Ph. Greiff, Ind. (1879) **2**, 185; ferner Verhand. Gewerb. Sitzung vom 2. Juli 1882.

Umständen werden auch selbst einfache Körper, wie Alkohol oder Essigsäure, unter Abscheidung von Kohlenstoff in andere organische Körper, welche gegen den Einfluss hoher Temperatur besonders widerstandsfähig sind, umgewandelt. Natürlich ist die Art und Menge dieser Endprodukte von der Art des Ausgangsmaterials und der Höhe der Temperatur abhängig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die kohlenstoffreichen und wasserstoff- und sauerstoffärmeren Verbindungen, also besonders die Kohlenwasserstoffe und die aromatischen Substanzen, gegen Hitze die beständigsten Körper sind. Aus sauerstoffhaltigen Körpern werden in erster Linie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aldehyde und kohlenstoffreichere Sauerstoffverbindungen, also z. B. Phenol und dessen Homologe gebildet. Stickstoffhaltige organische Substanzen liefern Ammoniak und Aminbasen, bei höherer Temperatur auch Karbazole. Aus schwefelhaltigen werden Thiophene erzeugt. Werden aber alle diese Zwischenprodukte höheren Temperaturen ausgesetzt, so gehen sie schliesslich in diejenigen Substanzen über, welche der Hitze den grössten Widerstand entgegensetzen, und das sind die Kohlenwasserstoffe. Von diesen sind die beständigsten Grubengas, Aethylen und Acetylen und eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, besonders Benzol und dessen Homologen, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen und andere. Aus diesem Grunde treten diese Verbindungen auch überall da auf, wo organische Körper einer sehr starken Hitze ausgesetzt werden, gleichgültig welch ein Ausgangsmaterial dazu verwendet worden ist. Sie sind daher in sämmtlichen Gasen und Theeren, die durch trockene Destillation organischer Substanzen erhalten werden, in grösserer oder geringerer Menge vorhanden. Werden die Kohlenwasserstoffe aber selbst starker Hitze ausgesetzt, so werden sie schliesslich in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Dieser Vorgang ist also ganz der Bildung des Graphits aus der Holzfaser analog.

Ausser der Temperatur spielen noch die Zeitdauer, das Material der Retorten (Thon oder Eisen) und der in den Destillirapparaten herrschende Druck bei der trockenen Destillation organischer Substanzen eine sehr wichtige Rolle und üben auf die Zusammensetzung der Theere einen wesentlichen Einfluss aus.

Es ergiebt sich aber von selbst, dass die Zersetzung um so tiefgreifender vor sich gehen wird, je länger die organischen Stoffe der Hitze ausgesetzt werden und je stärker die Hitze und der Druck ist, unter dem diese Zersetzung geschieht.

Die Dauer einer Destillation pflegt bei der Gasbereitung kaum 5 Stunden zu überschreiten, da über diese Zeit hinaus nur Gas von geringerer Leuchtkraft erzeugt werden kann.

Es geht dieses aus folgender Beobachtung hervor:

1000 kg Steinkohle lieferten in der

1.	Stunde	124	cbm	Gas	von	0,533 spec. Gew.
2.	„	85	„	„	„	0,410 „ „
3.	„	48	„	„	„	0,327 „ „
4.	„	13	„	„	„	0,268 „ „

Bei der Untersuchung des Leuchtgases in den verschiedenen Stadien der Entwickelung nach 1 bis 5 Stunden ergab sich in Volumprocenten ausgedrückt:

	Stunde der Destillation				
	1	2	3	4	5
Schwere Kohlenwasserstoffe	13,0 Proc.	12,0 Proc.	12,0 Proc.	7,0 Proc.	0,0 Proc.
Grubengas	82,0 „	72,0 „	58,0 „	6,0 „	20,0 „
Wasserstoffgas	0,5 „	8,8 „	16,0 „	21,3 „	60,0 „
Kohlenoxyd	3,2 „	1,9 „	12,3 „	11,0 „	10,0 „
Stickstoff	1,3 „	5,3 „	1,7 „	4,7 „	10,0 „

Bei kürzerer Destillationszeit und Aufhebung des in den Retorten herrschenden Druckes durch Exhaustoren erfahren auch die Theerbestandtheile durch die heissen Retortenwände einen geringeren Grad von Zersetzung. Andererseits ist der Theer der mit Exhaustoren arbeitenden Gasfabriken dickflüssiger, weil er mehr von dem Kohlenflugstaub enthält.

Diese verschiedenen Fabrikationsbedindungen sind übrigens theilweise von einander abhängig, die Temperatur also z. B. von der Art der Kohlen, der Chargengrösse und dem Retortenmaterial. Was letzteres anbetrifft, so erfordern thönerne Retorten eine höhere Hitze als eiserne.

Legt man die Resultate der oben mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten der organischen Körper gegen Hitze zu Grunde, so scheint es zunächst erklärlich, dass die Theere, welche durch Destillation von Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle erhalten werden, verschiedene Zusammensetzung haben. Die Steinkohle enthält weniger Sauerstoff und Wasserstoff, aber mehr Stickstoff und Schwefel als die anderen Materialien und liefert daher einen Theer, der mehr kohlenstoffreichere Substanzen, mehr organische stickstoffhaltige Basen und mehr schwefelhaltige Körper als die Theere des Holzes, des Torfes und der Braunkohle enthält. Die in dem Steinkohlentheer vorkommenden aromatischen Körper stammen vielleicht theilweise daher, dass die Steinkohle selbst bereits aromatische Substanzen enthält. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass zur Zersetzung

der Steinkohle behufs Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung eine viel höhere Temperatur gehört als beispielsweise zur Destillation des Holzes. Während nun aber bei der letzteren die einmal gebildeten Dämpfe (wenigstens anfangs) nicht erheblich verändert werden, weil die Temperatur im Inneren der Retorte durch die entweichenden Dämpfe von Wasser, Methylalkohol, Essigsäure und Aceton herabgedrückt wird, kommen bei der Leuchtgasfabrikation die aus den Kohlen gebildeten schon sehr kohlenstoffreichen Dämpfe sofort mit den glühenden Retortenwänden in Berührung und erleiden von Neuem unter Abscheidung von Graphit (Retortengraphit, Gaskohle) Zersetzung. Eine bei niedriger Temperatur destillirte Steinkohle giebt hingegen Produkte, die sich in ihrer Zusammensetzung mehr den Destillationsprodukten der Braunkohlen oder der bituminösen Schiefer nähern.

Aus diesen Gründen besitzen auch die Theere, welche aus verschiedenen Sorten Steinkohle und nach verschiedenen Methoden erzeugt werden, durchaus nicht dieselbe Zusammensetzung. Vor Allem unterscheiden sich Kokstheer und Gastheer sehr wesentlich von einander. Einmal ist die zur Verkokung benutzte Kohle (Schmelzkohle) jünger als die Gaskohle und liefert daher auch weniger kohlenstoffreiche Destillationsprodukte. Dann geschieht die Umwandlung der Kohle bei der Leuchtgasfabrikation in weit höherer Temperatur als bei der Koksbereitung, weil die Gasretorten einen geringeren Durchmesser als die Koksöfen haben.

Eine Theorie der Bildung der im Theer vorkommenden einzelnen Bestandtheile kann nach unseren heutigen Kenntnissen kaum gegeben werden, weil diejenigen Ansichten, welche darüber ausgesprochen sind, noch sehr der experimentellen Begründung bedürfen. Immerhin soll dieser Ansichten hier kurz gedacht sein.

a. Bildung der Kohlenwasserstoffe. Berthelot[1]) nahm an, dass das Acetylen: $CH \equiv CH$, bei der Theerbildung eine grosse Rolle spielt und bei dem Aufbau komplicirter Kohlenwasserstoffe thätig ist. Nach seiner Ansicht kondensiren sich 3 Mol. Acetylen zu 1 Mol. Benzol. Letzteres vereinigt sich mit 1 Mol. Acetylen zu Styrol und dieses wieder mit 1 Mol. Acetylen zu Naphtalinhydrür. Durch Hitze wird letzteres in Wasserstoff und Naphtalin gespalten.

Neben dem Acetylen schrieb O. Jacobsen[2]) noch dem Allylen: $CH_3 . C \equiv CH$, eine wichtige Rolle bei der Bildung der Homologen des Benzols zu.

Mit dieser Hypothese will O. Jacobsen als erklärt betrachten, dass

1) ausser dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,

---

[1]) Ann. (1866) **139**, 281. — [2]) Ber. (1877) **10**, 853.

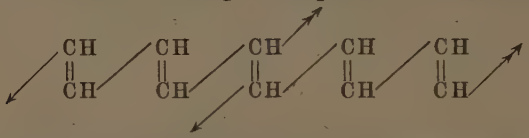
2) die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,

3) auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind und dagegen

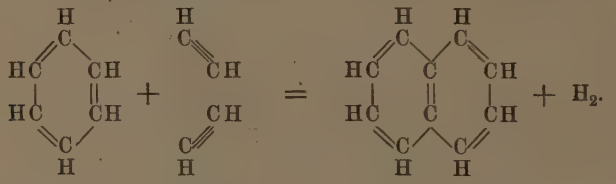
4) alle drei Xylole im Theeröl vorkommen.

An diese Betrachtungen von Berthelot und O. Jacobsen schliessen sich Bemerkungen von R. Anschütz[1]), welche auf die Bildung der komplicirteren aromatischen Kohlenwasserstoffe Bezug haben. Anschütz macht darauf aufmerksam, dass die im Steinkohlentheer enthaltenen, durch die Einwirkung starker Hitze unter Abspaltung von Wasserstoff entstandenen, aus mehreren Benzolresten bestehenden Kohlenwasserstoffe: Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Naphtalin und Acenaphten der Ortho- resp. der Diorthoreihe angehören. Er nimmt ebenfalls wie Berthelot an, dass bei diesen pyrogenen Synthesen das Acetylen eine grosse Rolle spiele.

Z. B. denkt er sich die Bildung des Naphtalins in folgender Weise:



Das Naphtalin kann aus dem Benzol dadurch entstanden sein, dass sich zwei Moleküle Acetylen unter Wasserstoffverlust in Orthostellung an ein Molekül Benzol angelagert haben:

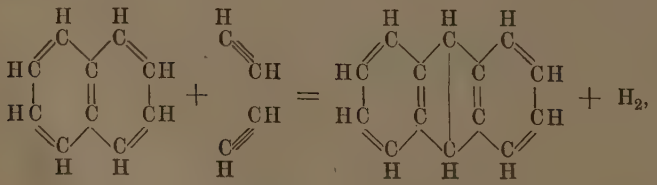


(Benzol) (2 Mol. Acetylen) (Naphtalin)

Aus Naphtalin und 1 Mol. Acetylen würde Acenaphten entstehen:

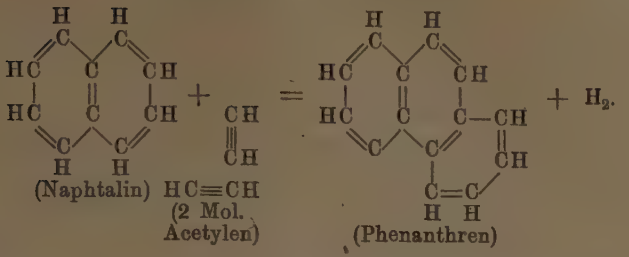
$$C_{10}H_8 + C_2H_2 = C_{12}H_{10}.$$

1 Mol. Naphtalin und 2 Mol. Acetylen geben entweder Anthracen oder Phenanthren:



(Naphtalin) (2 Mol. Acetylen) (Anthracen)

[1]) Ber. (1878) **11**, 1213.



Ausser nach der soeben besprochenen Art von Reactionen könnten die im Steinkohlentheer vorkommenden Diphenylenderivate wie Fluoren (Diphenylenmethan), Phenanthren (Diphenylenäthylen) etc. nach Anschütz auch aus den entsprechenden primär gebildeten Diphenylabkömmlingen (Diphenylmethan, Diphenyläthylen etc.) entstanden sein. Für die Kondensation der letzteren durch starke Hitze stellte er folgende Gesetzmässigkeit auf: „Pyrokondensationen von Phenyl-phenylderivaten zu Diphenylenderivaten finden immer so statt, dass die die Phenylenreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen.“

b. Bildung der Phenole und Basen. Die Bildung der Phenole findet wahrscheinlich direkt aus dem Rohmaterial, die der primären Basen aus Kohlenwasserstoffen oder Phenolen und Ammoniak statt.

Sekundäre Basen werden wohl aus den primären Basen bei Zersetzung derselben durch starke Hitze oder aus primären Basen und Phenolen gebildet. Sie kondensiren sich dann weiter unter Wasserstoffaustritt zu den beständigen Karbazolen:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{2\,C_6H_5.NH_2} = NH_3 + \underset{\text{(Diphenylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH} = H_2O + \underset{\text{(Diphenylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Diphenylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_5} = H_2 + \underset{\text{(Karbazol)}}{\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH}.$$

Die Bildung des Chinolins lässt sich durch Zusammentreten von Anilin mit Allylen unter Austritt von Wasserstoff erklären.

Bei allen diesen Kondensationen zu Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Basen spielen aber sicherlich noch eine Reihe von nicht bekannten oder nicht isolirten Substanzen eine Rolle, durch deren näheres Studium man erst später in der Lage sein dürfte eine erschöpfende Theorie der Theerbildung zu liefern. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört zu diesen Produkten eine Anzahl von aldehyd-

artigen Körpern [1]), denen ja besonders die Fähigkeit beiwohnt, unter sich oder mit anderen Körpern zu Substanzen von höherem Molekulargewicht zusammenzutreten. Dass aber auch umgekehrt die Theerbildung nicht allein dadurch geschieht, dass einfachere Substanzen unter dem Einflusse starker Hitze zu komplicirteren zusammentreten, sondern auch dadurch, dass erstere als Spaltungsprodukte der letzteren auftreten, geht bereits aus früheren Erörterungen hervor und bedarf hier keiner weiteren Auseinandersetzung.

[1]) Vergl. auch über die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Phenolen K. E. Schulze, Ann. (1885) **227**, 143; H. Köhler, Ber. (1885) **18**, 859.

Drittes Kapitel.

Darstellung des Steinkohlentheers. — Die Leuchtgasfabrikation. — Die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenprodukte.

Die Darstellung des Steinkohlentheers.

Es ist schon S. 5 hervorgehoben worden, dass der Steinkohlentheer niemals um seiner selbst willen dargestellt, sondern stets als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Leuchtgas oder bei einer gewissen Art von Koksbereitung erhalten wird. In beiden Fällen entsteht er neben Gas, Koks und Ammoniakwasser durch trockene Destillation der Steinkohlen. Das Ausgangsmaterial für den Steinkohlentheer sind demnach diejenigen Sorten von Steinkohlen, welche sich besonders zur Gas- oder Koksgewinnung eignen, die Apparate, mit deren Hülfe er erzeugt wird, sind die Gasretorten oder Koksöfen und die damit verbundenen Kondensationsvorrichtungen.

1. Die Leuchtgasfabrikation[1]).

Die Methode und die Apparate, welche bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, also auch zur Darstellung des Steinkohlentheers angewendet werden, sind dem Principe nach in allen Gasanstalten im Grossen und Ganzen dieselben. Die Steinkohle wird destillirt, wobei Leuchtgas, Ammoniakwasser und Theerdämpfe entweichen, und Koks zurückbleibt. Das Leuchtgas wird durch Abkühlung, Waschen und chemische Mittel gereinigt und in den Gas-

[1]) N. H. Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage (R. Oldenbourg). — Eine Uebersicht über neuere Apparate für das Gasfach geben die beiden 1884 und 1885 erschienenen Prospekte der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn); vergl. ferner den Vortrag von Quaglio, Verh. des Ver. zur Beförd. des Gewerbefl. Sitzung vom 30. März 1885.

behälter übergeführt, um von dort durch Röhrenleitungen nach den Brennern geleitet zu werden. Seit den ersten Jahren der Gasbeleuchtung sind principielle Aenderungen in der Konstruktion der Apparate kaum eingetreten; in der Grösse, der Aufstellung und Anordnung derselben herrscht jedoch nach den lokalen Verhältnissen die grösste Mannigfaltigkeit.

Die Destillation der Steinkohle wird in langen hermetisch verschlossenen Hohlwalzen, sogenannten Retorten, vorgenommen. Diese wurden von Murdoch und Clegg eingeführt und waren anfänglich allgemein aus Gusseisen. Grafton wandte im Jahre 1820 an Stelle der eisernen thönerne Retorten an, welche mit Misstrauen aufgenommen wurden, jetzt aber fast überall im Gebrauch sind; nur in kleineren Gasanstalten pflegt man sich noch eiserner Retorten zu bedienen. In England mauert man Gasretorten aus mehreren Stücken[1]) auf und bedient sich als Baumaterial der 1822 durch Young eingeführten sogenannten Dinassteine, welche fast aus reiner Kieselsäure (96,73 bis 98,31 Proc.) bestehen.

Die Formen und Grössen der thönernen Gasretorten sind sehr wechselnde. Die anfangs gebrauchte cylindrische Form, in welcher auch die eisernen Retorten vorkamen, ist wohl überall verlassen und durch die Formen mit elliptischem oder ⌓-förmigem Querschnitt ersetzt. Von dem Vereine deutscher Gasfachmänner wurden 1867 acht Retortenquerschnitte als Normalien festgestellt. Die Maasse und Gewichte derselben sind folgende:

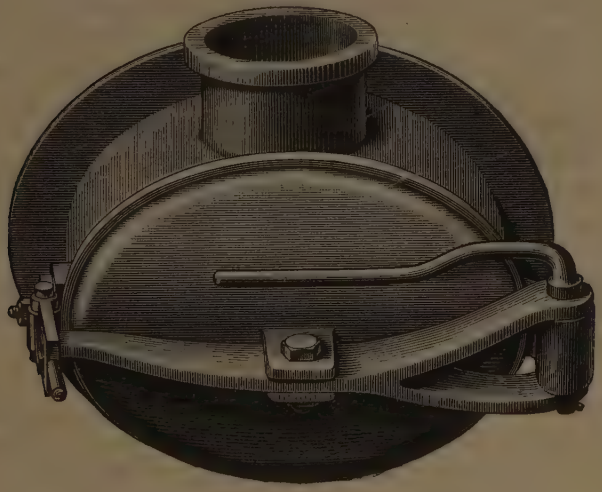
Nr.	Form	Höhe in Centim.	Breite in Centim.	Gewicht bei einer mittleren Länge von 2,6 m in Kilogrammen
1	elliptisch	380	525	590
2	„	315	„	550
3	„	380	470	580
4	„	350	430	515
5	⌓-förmig	365	525	535
6	„	315	„	515
7	„	350	470	„
8	„	315	„	„

[1]) F. W. Lürmann in Osnabrück hat sich die Herstellung von gemauerten Gasretorten aus feuerfesten Steinen gewöhnlichen Formats patentiren lassen (D. R.-P. 9062 v. 27. Juli 1879 ab).

Die Längen betragen 2,45 bis 2,75 m; es sind hier nur die Gewichte der mittleren Länge von 2,6 m angegeben.

Die Retorten, eiserne oder thönerne, bestehen stets aus zwei Theilen, dem Retortenkörper, welcher mit Kohle beschickt und im Ofen erhitzt wird, und einem gusseisernen vor dem Ofen befindlichen Mundstück aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, welches zum Verschliessen der Retorte dient und das Abzugsrohr für die entweichenden Dämpfe enthält. Das Mundstück ist an dem Retortenkörper mit Schrauben befestigt. Zum Dichten der Fugen dient eine Mischung von Eisenfeile und Gyps, welche mit Wasser zu einem Brei angerührt wird. Der Deckel wird vor dem Schliessen der Retorte am Rande mit angefeuchtetem Lehm, Thon, gelöschtem Kalk oder einem anderen Kitt bestrichen und auf der Oeffnung des Mundstücks mit Schienen und Schrauben oder einem Kniehebel befestigt. Statt dieser Einrichtung sind jetzt gewöhnlich die von Morton (Fig. 6), Liegel oder Wels konstruirten Retortenverschlüsse in Anwendung.

Fig. 6.



Retortenmundstück mit Morton'schem Verschluss.

Die mit Mundstück versehenen (armirten) Retorten werden in dem Retortenofen zu 5, 7 oder gar 14 eingemauert, mit Steinkohle geladen (chargirt) und nach dem Befestigen des Deckels erhitzt. Die Ladung (Charge) beträgt 75 bis 150, bei Generatorfeuerung auch bis 200 kg Kohle.

Das Brennmaterial, das zum Heizen der Retorten dient, war früher fast ausschliesslich der bei der Destillation der Kohlen zurück-

bleibende Koks oder der erhaltene Theer. In neuerer Zeit hat man in allen grösseren Gasanstalten die Kohlenoxydgasfeuerung eingeführt. Die ersten zu einer derartigen Feuerung eingerichteten Retortenöfen wurden 1861 in London und 1864 in Paris von den Gebr. Siemens gebaut. Allgemeineren Anklang fanden die einfacheren Konstruktionen von Liegel[1]) in Stralsund und Müller und Eichelbrenner[2]) in Paris. Ausserdem sind Oefen konstruirt von Goldbeck, Grahn, Hasse, Haupt, Hegener, Klönne, Oechelhaeuser, Schilling, Tonnar u. A.

Die Vortheile der Gasfeuerung bestehen wesentlich darin, dass eine Ersparniss an Raum, Brennmaterial und Arbeitskraft im Vergleich zu der älteren Einrichtung erreicht wird. Ausserdem werden die Retorten gleichmässiger erhitzt und es tritt keine Verunreinigung derselben durch Flugasche ein, wodurch ihr schlechtes Wärmeleitungsvermögen noch vermindert und ausserdem theilweise Schmelzung verursacht wird.

Die Gasentwickelung aus den Steinkohlen beginnt schon, wenn dieselben auf 50° erhitzt werden, und wird bei 100° merklicher. Am geeignetsten für die Gasbereitung ist die Hell-Orange-Hitze, welche einer Temperatur von ca. 900 bis 1000° entspricht. Bei der Destillation, welche ca. 4 bis 5 Stunden dauert, verflüchtigen sich aus den Kohlen Wasser, Gase und Dämpfe, während der Koks in den Retorten als Rückstand bleibt. Das mit Ammoniak, Wasser- und Theerdämpfen beladene Gas entweicht aus den Retorten durch weite eiserne Ableitungsröhren und gelangt zunächst in eine aus Dampfkesselblech oder Gusseisen angefertigte Vorlage (Hydraulik), in welcher es eine Schicht Wasser passiren muss. Da in diese Vorlage eine Reihe solcher Ableitungsröhren mündet, so dient die Wasserschicht als hydraulischer Verschluss für jede einzelne Retorte.

In der Vorlage setzt sich der grösste Theil des Theeres ab und wird von dort nach der Theercisterne abgeführt.

Das nunmehr auf ca. 70° erkaltete Gas gelangt zur weiteren Abkühlung (bis auf ca. 10°) und dadurch veranlassten Reinigung (Abscheidung von Theerdämpfen und Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) in den Kondensator. Letzterer ist ein Luftkühler oder eine Kombination von Luft- und Wasserkühler, der im Freien, oder besser (wenigstens in Deutschland) zum Schutz gegen die grosse Kälte und Hitze, welche beide gleich schädlich sind, in Gebäuden aufgestellt ist.

Man giebt den Kühlröhren des Kondensators eine Höhe von 4 bis 10 m.

---

[1]) Ind. (1879) 2, 16; Dingl. (1877) 223, 482; (1880) 236, 43. — [2]) Dingl. (1875) 218, 406; (1877) 223, 482.

Zwischen dem Kondensator und dem nächstfolgenden Apparate, dem Skrubber, hat man in einigen Gasanstalten noch den 1873 von E. Pelouze und P. Audoin[1]) konstruirten eigenthümlichen Kondensationsapparat für Theer- und Wasserdämpfe eingeführt. Die Wirkung dieses Apparates besteht darin, dass das Gas gezwungen wird, mehrere Male 1 mm enge Löcher zu passiren und beim Austritt aus denselben gegen Blechplatten anzustossen. Durch die dadurch hervorgerufene Bewegung wird eine Vereinigung und ein Niederfallen der theerigen Bestandtheile hervorgebracht. Da die Löcher in diesen Platten sich bald verstopfen, so haben Pelouze und Audoin später eine neue Einrichtung[2]) mit polygonalen Glocken und vertikalen Schlitzen getroffen. Einen auf demselben Princip beruhenden Reinigungsapparat für Leuchtgas hat sich Walker[3]) in England patentiren lassen. Nach seinem Verfahren wird das Gas, ehe es in den Skrubber tritt, durch einen oder mehrere kleine Thürme geleitet, in welchen es Metallsiebe zu passiren hat. Ein deutsches Patent[4]) auf eine sehr ähnliche Einrichtung wurde von H. Schott in Dortmund genommen. Der in der Patentschrift beschriebene Apparat besteht der Hauptsache nach aus einer oder mehreren Kammern und Behältern, die mit fein durchlöcherten Röhren oder Scheidewänden ausgerüstet sind, durch welche das zu reinigende Gas hindurchstreichen muss.

Zur weiteren Reinigung wird das Gas hierauf in einen Waschapparat, den sogenannten Skrubber geführt, worin es mit Wasser gewaschen und weiter von Theer, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreit wird. Die Skrubber sind gewöhnlich eiserne 3 bis 4 m hohe Thürme, welche Einlagen von durchlochten Blechen oder aus Holz (Holzrosten) in Entfernungen von 0,2 bis 0,3 m enthalten. Selten sind sie jetzt, wie früher allgemein, mit Koks gefüllt. Das Gas tritt von unten ein und wird durch einen von oben kommenden Sprühregen von Wasser gewaschen. Das dabei erhaltene Ammoniakwasser wird so lange wieder auf den Skrubber gepumpt, bis es 4° B. hat. Nach etwas anderem Princip sind die Kirkham'schen Standardskrubber (Fig. 7, a. f. S.) und die Skrubber von Mohr (Fig. 8, a. S. 41) eingerichtet. Beide bestehen aus gusseisernen, theilweise mit Wasser gefüllten Gehäusen, in welchen das eintretende Gas durch von der entgegengesetzten Seite eintretendes Wasser gewaschen wird. In dem besonders für grösseren Betrieb zu empfehlenden Standardskrubber

---

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1873, 920. — [2]) Zeitschr. f. chem. Grossgew. (1877) 2, 26, 386. — [3]) Engl. Pat. 545 v. 7. Febr. 1880. — [4]) D. R.-P. 22062 v. 21. September 1882 ab.

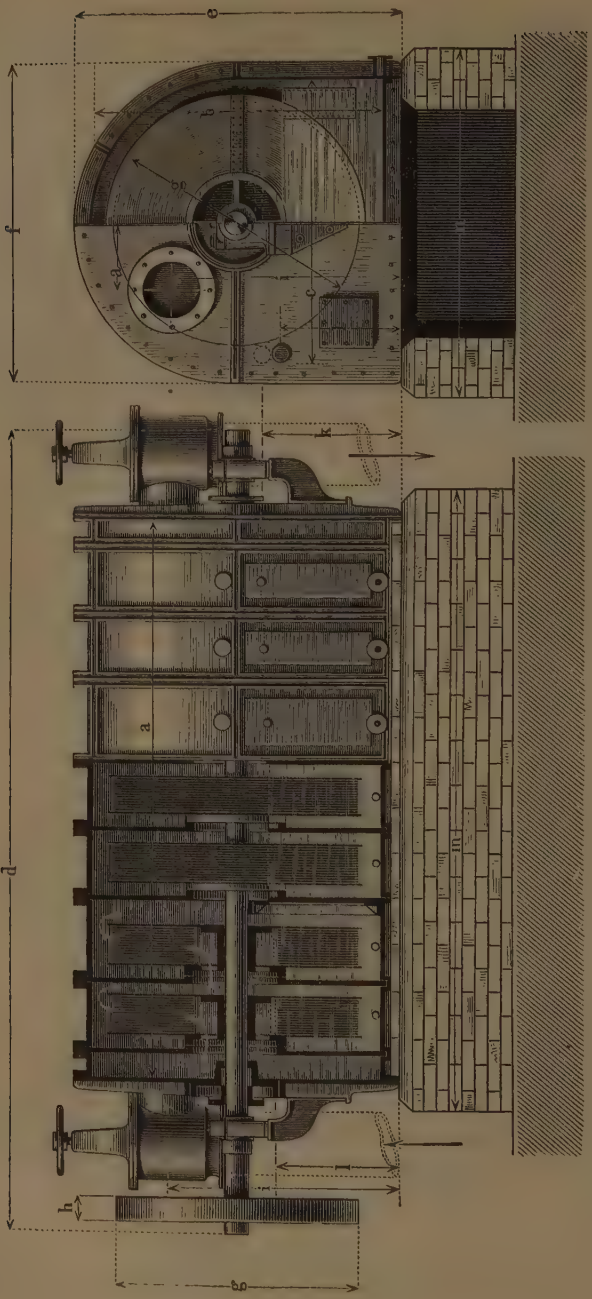


Fig. 7. Standardskrubber.

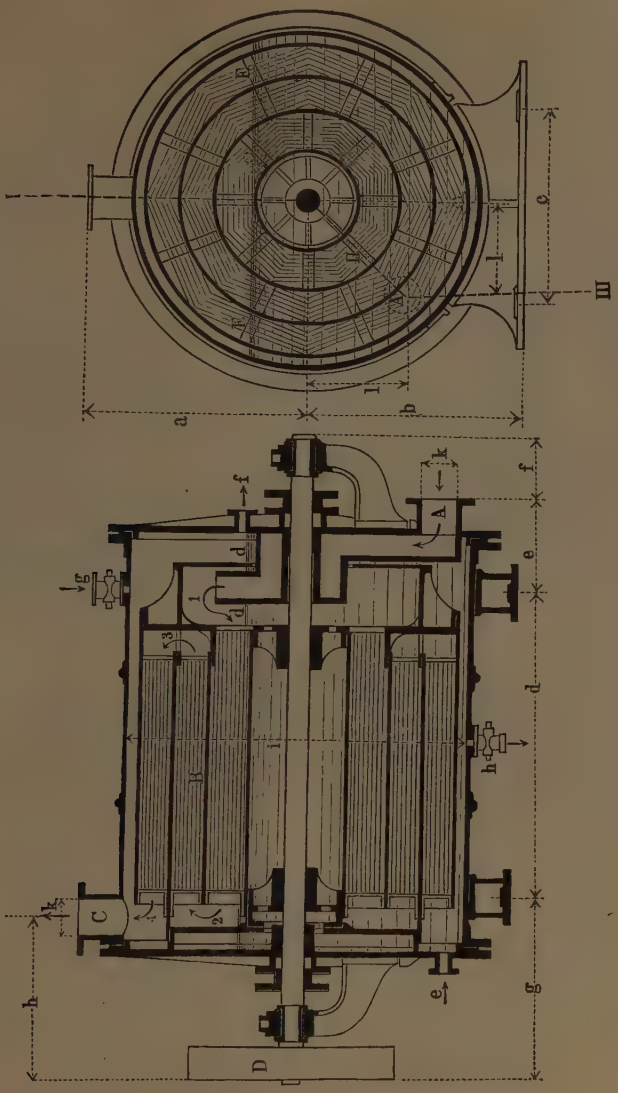


Fig. 8.

Skrubber von Mohr.

A Gaseintritt in Richtung der Pfeile 1, 2, 3 und 4 durch die mit Blechen in engen Zwischenräumen ausgefüllten koncentrischen Ringe der sich drehenden Trommel *B* nach dem Ausgange *C*. — Die Trommel *B* wird von der Riemenscheibe *D* aus langsam angetrieben (3 bis 5 Umdrehungen in der Minute) und taucht bis zur Linie *EE* in Wasser ein. Bei der Umdrehung kommen die benetzten Flächen der einzelnen Blechlagen mit dem Gase in Berührung. Dabei setzen sich die Ammoniaksalze an den Blechen ab und werden bei der weiteren Umdrehung der Trommel abgewaschen. — *e* Eintritt des frischen Wassers. — *f* Austritt des ammoniakhaltigen Wassers. — *g* Hahn zum Einleiten von Dampf behufs Reinigung. — *h* Hahn zum Ablassen von Theer.

rotiren kreisförmige Blechscheiben, in dem Skrubber von Mohr[1]) mehrere koncentrische Blechcylinder. Bei beiden Systemen wird dem Gase eine grosse benetzte Oberfläche geboten und dadurch besonders eine fast vollständige Entfernung des Ammoniaks bewirkt.

In der Vorlage, dem Kondensator und dem Skrubber wird das Leuchtgas fast vollständig von Theer und Ammoniak befreit und gelangt dann schliesslich in den Reiniger, in welchem es der Schlussreinigung unterworfen wird. Um nun den Druck, der durch alle diese Apparate in den Retorten hervorgebracht wird, auf ein Minimum zu reduciren, um das Gas schnell aus den Retorten herauszuschaffen und so einer Zersetzung desselben durch die heissen Röhrenwände und den glühenden Koks möglichst vorzubeugen, hat man in den grösseren Gasanstalten in die Verbindung der Apparate eine Saug- und Druckpumpe, den sogenannten Exhaustor, eingeschaltet. Dieser 1839 von Grafton in die Gastechnik eingeführte und später mehrfach modificirte[2]) Apparat wird jetzt meistens zwischen Kondensator und Skrubber resp. Wascher oder zwischen Skrubber und Reiniger angebracht.

Der Reiniger besteht aus einem viereckigen Kasten von Gusseisen, welcher in seinem Inneren Horden enthält, auf denen die Reinigungsmasse ausgebreitet ist. Die Reinigung hat den Zweck, das Gas besonders von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und den letzten Spuren von Ammoniak zu befreien. Oefters ist vor dem Reiniger noch ein mit Koks gefüllter Kasten, der Vorreiniger angebracht, welcher Theerpartikel zurückhält. Die in dem Reiniger ausgebreitete Masse besteht jetzt gewöhnlich[3]) aus natürlichem oder künstlichem Eisenoxydhydrat, welches unter dem Namen Deicke'sche Masse bekannt ist.

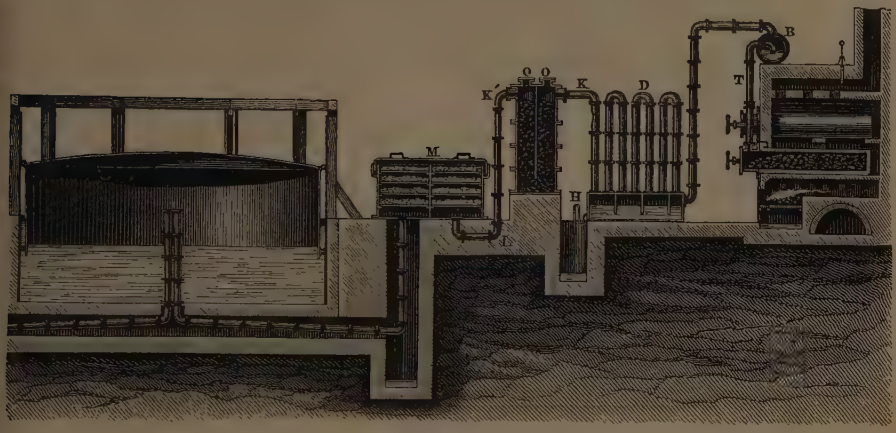
Aus dem Reiniger wird das Leuchtgas nach dem Messen durch die Stationsuhr in den Gasometer geleitet, um von dort aus in das Röhrennetz übergeführt zu werden. Die Grösse der Gasometer richtet sich natürlich nach der Menge des erzeugten Gases. Es giebt Gasometer, die bis 5 Mill. Kubikfuss fassen. Die Anordnung der bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen gebrauchten Apparate älterer Konstruktion ergiebt sich aus Fig. 9 (a. f. S.).

---

[1]) D. R.-P. 18842 v. 11. Nov. 1881 ab. — Beide Arten von Skrubbern werden von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft in Berlin-Moabit u. Dessau angefertigt. Vgl. über diese und andere Apparate der Gasbereitung den Prospekt dieser Gesellschaft. — [2]) An dessen Stelle dient auch der Dampfstrahlexhaustor von Gebr. Körting. — [3]) Ueber andere Methoden der Reinigung vergl. die D. R.-P. 4346 von Göbel, 11247 von Orazio Lugo und W. T. Lees, 11300 von Otto Muhl, 21837 von Vorster und Grüneberg und 23765 von C. F. Claus.

Trotz der in den verschiedenen Reinigungsapparaten vorgenommenen Manipulationen kann das Leuchtgas nicht vollständig von den Theerdämpfen befreit werden, sondern die letzteren, besonders Benzol, dessen Homologe und Naphtalin gehen in das zur Verwendung kommende Leuchtgas über und tragen zur Erhöhung seiner

Fig. 9.



Apparate der Leuchtgasfabrikation.

B Hydraulik. — *D* Kondensator. — *H* Abflussrohr für den Theer nach der Cisterne. — *O O* Skrubber. — *M* Reiniger. — *K K'* Leitungsröhren.

Leuchtkraft bei. Das Naphtalin findet man öfters sogar in den vom Gasometer entferntesten Leitungsröhren in glänzenden Blättchen abgesetzt.

Die Hauptmenge des Steinkohlentheers lagert sich in der Hydraulik, dem Kondensator und dem Skrubber ab und wird von dort nach der Theercisterne abgeführt.

Von 100 Thln. Theer aus englischen Kohlen fanden sich z. B.:

61,6 Proc. in der Hydraulik,
11,8 „ in dem Kondensator,
26,6 „ in dem Skrubber,
100,0 Proc.

Die Ausbeute der bei der Leuchtgasfabrikation gewonnenen Produkte ist sehr verschieden nach der Zusammensetzung der vergasten Kohle und der eventuell benutzten Zuschläge, sowie nach der Fabrikationsmethode.

In der Berliner Gasanstalt, welche oberschlesische, niederschlesische und westphälische Kohle verarbeitet, wurden z. B. im Durchschnitt erhalten aus 1000 kg Kohle:

Gas	276,7 cbm
Koks	643 kg
Theer	48 „
Ammoniakwasser	93 „

Die Ausbeute beträgt an Theer im Durchschnitt 4,7 Proc., pro 1 hl Kohle im Durchschnitt 3,8 kg, pro 100 cbm Gas 16,3 kg. An Ammoniakwasser werden im Durchschnitt 10 bis 14 Proc. von ca. 2° B. gewonnen; pro 1 hl Kohle 8,5 bis 11,5 kg, pro 100 cbm Gas 45 kg.

2. Die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenprodukte.

Die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenprodukte, Theer und Ammoniak, ähnelt sehr der Leuchtgasfabrikation. Die Steinkohlen werden nämlich in grossen geschlossenen Oefen einer trockenen Destillation unterworfen. Dabei entweichen Dämpfe, welche abgesaugt und durch Kondensationsvorrichtungen geleitet werden.

Ausser den in Bessèges (Dep. Gard), Terre-Noire (Dep. Loire) und Flénu Produits (Belgien) schon seit längerer Zeit gebräuchlichen von Carvès modificirten Knab-Oefen sind seit wenigen Jahren drei Systeme in die Praxis eingeführt, welche mit gutem Erfolge arbeiten. Es sind dieses die Oefen von A. Hüssener in Gelsenkirchen, Otto in Dahlhausen und H. Simon in Manchester. Dieselben sind Modifikationen der Oefen von Carvès und Coppée.

A. Hüssener[1]) hat in Gelsenkirchen 100 Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte eingerichtet, welche sich an das System von Carvès anlehnen. Die Retorte dieser Oefen ist 9 m lang, konisch, im Mittel 0,575 m breit und 1,8 m hoch. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesammtraumes und fasst pro Charge 5,5 t feingesiebter, trockener Kokskohlen, den Kubikmeter derselben zu 690 kg gerechnet. Die Destillation ist seit November 1882 in ununterbrochenem Betriebe. Das Beschicken und Entleeren jedes Ofens erfolgt alle 60 Stunden. Die Ausbeute aus den verarbeiteten Fettkohlen beträgt:

Stückkoks	75 Proc.		
Kleinkoks	0,80	2 „	77,00 Proc.
Lösche	1,20		
Theer			2,77 „
Schwefelsaures Ammoniak			1,10 „

Der Theer ist sehr dünnflüssig; sein specif. Gewicht differirt nur wenig von demjenigen des Gaswassers; die Trennung beider

[1]) D. R.-P. 20196 v. 5. März 1882 ab; der Bericht möglichst wörtlich nach Stahl und Eisen (1883) 3, 404.

bedarf längerer Zeit und Ruhe. Der Theer enthält mehr leichte Oele als der bei der Leuchtgasfabrikation aus westphälischen Gaskohlen gewonnene Theer. Nach einer Analyse von Greiff (November 1882) gaben 100 Thle. Theer:

58,83 Proc. Destillate,
39,51 „ Pech,
1,66 „ Verlust.

100 Thle. Theer enthielten:

a) Kohlenwasserstoffe	von 80 bis 100°	siedend	0,59 Proc.
„	„ 100 bis 140°	„	0,49 „
b) Lösungs-Naphta			0,39 „
c) Phenol			1,37 „
d) Anthracen			0,95 „

Krämer fand im April 1883 2,35 Proc. Anilinbenzol.

Die Gaswasser werden auf Sulfat verarbeitet; sie enthalten bei einer Grädigkeit von 3,5° B. durchschnittlich 1,655 Proc. Ammoniak; das schwefelsaure Ammoniak enthält durchschnittlich 20,3 bis 20,5 Proc. Stickstoff.

Ueber die Simon-Carvès-Oefen, welche sich auf dem Kohlenbergwerke von Pease bei Crook in der Grafschaft Durham befinden, liegen folgende Nachrichten von R. Dixon[1]) vor.

Die Anlage besteht aus 25 Oefen von je 7 m Länge, 2 m Höhe und 495 mm Breite. Sie haben seitliche und unter der Sohle gelegene Kanäle und sind für Aufnahme einer Beschickung von $4^1/_2$ t Kohle berechnet. Die Oefen sind unter einander durch eiserne zehnzöllige Gasröhren verbunden, in welchen über jedem Ofen ein Ventilkasten eingeschaltet ist. Das Gas wird aus dem Ofen durch einen Exhaustor nach Beale's Patent abgesogen; derselbe hat 685 mm Durchmesser und kann pro Stunde bei 85 Umdrehungen 850 cbm Gas ansaugen. Zu seinem Betriebe ist eine dreipferdige Dampfmaschine erforderlich. Zum Ausdrücken des Koks aus den Oefen wird eine Dampf-Ausdrückmaschine gebraucht, welche pro Tag 118,4 kg, oder pro Ofen 8,2 kg Koks konsumirt. Die Kondensationsvorrichtungen bestehen aus 10 Reihen zehnzölliger eiserner Röhren in Schlangenform; die Länge jeder Reihe beträgt 9,70 m; oberhalb jeder derselben ist eine durchbohrte vierzöllige Röhre zur Wassereinspritzung angebracht. Der Wasserkonsum beläuft sich auf 4540 l pro Stunde. Ferner sind dort drei cylindrische eiserne Gasskrubber, jeder von 4,110 m Höhe, 1,980 m Durchmesser vorhanden. Dieselben sind unter einander durch achtzöllige Gasröhren verbunden und befinden sich im Anschluss an zwei grossen eisernen Waschkästen.

[1]) Stahl und Eisen (1883) **3**, 560.

Während 215 Tagen wurden in den 25 Oefen erhalten:

aus 7042 t Kohle:

5429 t = 77,03 Proc. Koks,
1959641 Theer,
8886451 Ammoniakwasser,

also pro Tonne Kohle:

27,821 Theer,
126,191 Ammoniakwasser.

Das specif. Gewicht des Theers betrug 1,2 und war derselbe reich an Naphtalin und Anthracen, während er hinsichtlich der Ausbeute an Benzol, Toluol, Xylol und Phenol den besten in London erzeugten Gastheeren gleichkam (?).

C. Otto[1]) berichtete in einem Vortrage über die von ihm erbauten Koksöfen mit Theergewinnung und zwar insbesondere über eine auf der Zeche Pluto ausgeführte Anlage. Das Wesentliche der letzteren besteht in der von G. Hoffmann (D. R.-P. 18795) erfundenen Verbindung von Siemens'schen Regeneratoren mit Koksöfen, welche mit Vorrichtungen zum Kühlen und Waschen der entweichenden Dämpfe versehen sind. Temperaturmessungen ergaben im Sohlkanal 1200 bis 1400°, in den Seitenwänden 1100 bis 1200°, im Regenerator bei Beginn der Luftzuströmung 1000°, am Ende derselben 720°, im Kamin 420°. Die Ausbeute an Koks betrug 68 Proc. Das Ammoniakwasser wird auf den Gaswaschern so lange angereichert, bis es 3 bis 3,5° Beaumé zeigt. Die Ausbeute an Ammoniak, auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet, stellt sich auf etwa 1 Proc. der trockenen Kohle. Der Gehalt des Theers ist in Bezug auf die wesentlichen Bestandtheile:

Benzol . .	0,954	bis	1,06	Proc.	vom Theer
Naphtalin .	4,27	„	5,27	„	„ „
Anthracen .	0,575	„	0,64	„	„ „
Pech . . .		ca.	50,00	„	„ „

[1]) Stahl und Eisen (1884) 4, 396; daselbst genaue Abbildungen. Der Vortrag ist auch als Separatabdruck bei A. Bagel in Düsseldorf erschienen; im Auszuge ist über denselben Dingl. (1884) 254, 32 (mit Abbildungen) berichtet.

Viertes Kapitel.

Eigenschaften des Steinkohlentheers. — Bestandtheile. — Allgemeine Anwendung.

Eigenschaften des Steinkohlentheers.

Der bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung als Nebenprodukt gewonnene Steinkohlentheer bildet eine schwarze, ölige Flüssigkeit, welche ihre Farbe den aus den Retorten resp. Oefen mitgerissenen Kohlentheilchen verdankt. Er besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen, enthält ausserdem aber noch andere neutrale, dann saure und basische Körper. Das Verhältniss der in ihm vorkommenden Substanzen ist kein konstantes, sondern von dem Ausgangsmaterial und der Fabrikationsmethode abhängig; daher ist auch das specifische Gewicht des Steinkohlentheers ein schwankendes und kann 1,1 bis 1,3 betragen. 1 cbm Theer, Handelswaare, wiegt im Durchschnitt ca. 1150 kg, ein Petroleumfass Theer Brutto 213 bis 236 kg, Netto 180 bis 200 kg. Der Kokstheer ist specifisch leichter als der Gastheer, weil er aus jüngerer Kohle und bei niedrigerer Temperatur dargestellt ist.

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Die Bestandtheile des Steinkohlentheers sind theils gasförmig (d. h. in dem Theer gelöstes Leuchtgas), theils Flüssigkeiten, theils feste Körper.

Diejenigen Substanzen, welche mit grosser oder geringer Sicherheit in den Steinkohlentheeren nachgewiesen wurden, sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Sie sind mit Rücksicht auf die Verarbeitung des Steinkohlentheers durch Destillation und durch Reinigen der Destillate in neutrale, saure d. h. in Alkalien lösliche und basische d. h. in Säuren lösliche Körper eingetheilt, und ausserdem in den einzelnen Klassen nach den Siedepunkten geordnet. Von den neutralen Substanzen sind die Kohlenwasserstoffe noch besonders, und zwar in die der Fettreihe und der aromatischen Reihe getheilt, zusammengestellt.

I. Neutrale Körper.

A. Kohlenwasserstoffe.

α. Fettkörperreihe.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Methan	CH_4	—	—	auch Bestandtheile des Leuchtgases	
Aethylen	C_2H_4	—	— 110°		
Acetylen	C_2H_2	—	—		
Propylen	C_3H_6	—	—		
Allylen	C_3H_4	—	—		
Butylen	C_4H_8	—	— 5°		
Krotonylen	C_4H_6	flüssig	20°	Helbing	Ann. (1874) **172**, 281.
Amylen	C_5H_{10}	„	30°	„	„ „
Hexylen	C_6H_{12}	„	71°	„	„ „
Hexoylen	C_6H_{10}	„	85°	Schorlemmer	„ (1866) **139**, 251.
Nonan	C_9H_{20}	„	152°	Beilstein	„ (1865) **133**, 35.
Dekan	$C_{10}H_{22}$	„	171°	O. Jacobsen	„ (1877) **184**, 179.
Paraffin	?	fest	400°	Perkin	Ind. 1879, 350.

β. Aromatische Reihe.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Benzol	C_6H_6	+ 3°	81°	A. W. Hofmann	Ann. (1845) **55**, 204.
Toluol	C_7H_8	flüssig	111°	Mansfield	Ann. (1849) **69**, 178.
Orthoxylol	C_8H_{10}	„	141°	O. Jacobsen	Ber. (1877) **10**, 1010.
Metaxylol	„	„	141°	Mansfield	Ann. (1849) **69**, 162.
Paraxylol	„	15°	137°	Beilstein	Ann. (1865) **133**, 32.
Styrol	C_8H_8	flüssig	146°	Berthelot	Ann. (1867) Suppl. **5**, 367.
Mesitylen	C_9H_{12}	„	163°	Fittig u. Wackenroder	Ann. (1869) **151**, 292.
Pseudokumol	„	„	166°	Beilstein u. Kögler	Ann. (1866) **137**, 317.
Terpen	$C_{10}H_{16}$	„	171°	H. Müller[1])	Jahresber. 1864, 424.
Naphtalinhydrür	$C_{10}H_{10}$	„	205°	Berthelot	Ann. (1867) Suppl. **5**, 367.
Naphtalin	$C_{10}H_8$	80°	217°	Garden	Pogg. Ann. (1820) **7**, 104.
Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	— 18°	243°	Reingruber	Ann. (1881) **206**, 367.

[1]) Vergl. Beilstein, Ann. (1865) **133**, 35 u. 36; O. Jacobsen, Ann. (1877) **184**, 205.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	264°	Emmert u. Reingruber	Ann. (1882) **211**, 365.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	71°	254°	Fittig u. Büchner[1])	Ber. (1875) **8**, 22.
Berthelot's Kohlenwasserst.	?	85°	260°	Berthelot	Zeitschr. (1867) N. F. **3**, 222.
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	99°	280°	Berthelot	Ann. (1867) Suppl. **5**, 367.
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113°	295°	Berthelot[2])	Ann. (1867) Suppl. **5**, 367.
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100°	340°	Graebe	Ber. (1872) **5**, 861.
				Ostermayer u. Fittig	Ber. (1872) **5**, 933.
				Hayduck	Ber. (1873) **6**, 532.
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109°	über 360°	Fittig u. Gebhard	Ber. (1877) **10**, 2141.
Pseudophenanthren	$C_{16}H_{12}$	115°	„	Zeidler	Ann. (1878) **191**, 285.
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	„	Dumas u. Laurent	Ann. (1833) **5**, 10.
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	200°	„	Japp u. G Schultz	Ber. (1877) **10**, 1049.
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149°	„	Laurent	Ann. chim. ph. (1837) [2] **66**, 136.
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	„	Laurent	Ann. chim. ph. (1837) [2] **72**, 426.
Parachrysen (Picen)	$C_{22}H_{14}$	339°	520°	Rasenack	Ber. (1873) **6**, 1401.

[1]) Vergl. K. E. Schulze, Ber. (1884) **17**, 1203. — [2]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 1102.

B. Andere neutrale Körper des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Wasserstoff	H_2	Gas	—	Bestandtheile des Leuchtgases	
Stickstoff	N_2	—	—		
Kohlenoxyd	CO	—	—		
Kohlenoxysulfid	COS	—	—		
Cyan	$(CN)_2$	—	— 25°		
Schwefelkohlenstoff	CS_2	flüssig	47°	Helbing	Ann. (1874) **172**, 281.
Acetonitril	C_2H_3N	„	82°	Vincent u. Delachanal	Ber. (1879) **12**, 290.
Isocyanür	?			Nölting	Ber. (1885) **18**, 56 Ref.
Thiophen	C_4H_4S	„	84°	V. Meyer	Ber. (1882) **15**, 2893; (1883) **16**, 1465.
Wasser	H_2O	0°	100°	—	— —
Thiotolen	C_5H_6S	flüssig	113°	V. Meyer	Ber. (1883) **16**, 1624.
Thioxen	C_6H_8S	„	137°	Messinger	Ber. (1885) **18**, 566.
Phenylsenföl	C_7H_5NS	flüssig	222°	im Leuchtgas vorhanden	
Pyrokreosole[1]) (α, β, γ)	$C_{15}H_{14}O$	α 195° β 128° γ 105°	350° — —	H. Schwarz	Ber. (1882) **15**, 2201; (1883) **16**, 2141.
Karbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°	Graebe u. Glaser	Ber. (1872) **5**, 12.
Phenylnaphtyl-Karbazol	$C_{16}H_{11}N$	330°	über 440°	Graebe u. Knecht	Ber. (1879) **12**, 341, 2242.
Kohlenflugstaub					

[1]) Die Zahlen 195°, 128° und 105° beziehen sich auf die Erstarrungspunkte dieser Substanzen.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—	—	Als Ammoniaksalze vgl. Vincent, Die chem. Indust., 1879, 165.
Blausäure	CNH	—	—	—	
Kohlensäure	CO_2	—	—	—	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17°	119°	—	
Phenol	C_6H_6O	42°	182°	Runge	Pogg. Ann. (1834) **31**, 69; **32**, 308.
				Williamson u. Fairlie	Ann. (1854) **92**, 319.
Orthokresol	C_7H_8O	31°	188°	Engelhardt u. Latschinoff	Jahresber. 1869, 574.
Metakresol	C_7H_8O	flüssig	201°	Buff	Jahresber. 1871, 479.
Parakresol	C_7H_8O	36°	199°	Armstrong u. Field	Ber. (1874) **7**, 1023.
				Ihle	Jahresber. 1876, 452.
				Tiemann u. Schotten	Ber. (1878) **11**, 767.
Xylenol	$C_8H_{10}O$	—	—	H. Müller	Zeitschr. (1865) N. F. **1**, 271 (v. Rad, Ann. (1869) **151**, 158).
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	121°	250°	K. E. Schulze	Ber. (1885) **18**, 615.
α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	94°	280°	K. E. Schulze	Ann. (1885) **227**, 150.
β-Naphtol	„	123°	286°		
Hochsiedende Phenole			über 300°	Nölting	Ber. (1884) **17**, 386.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entdecker	Literatur
Ammoniak	NH_3	Gas	—	vergl. Accum	Seite 11.
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	115°	Williams	J. pr. Ch. (1856) **67**, 247.
Pyrrol	C_4H_5N	„	126°	Runge	Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 513; **32**, 308.
α-Pikolin[1])	C_6H_7N	„	134°	Anderson	Ann. (1846) **60**, 86.
Lutidin	C_7H_9N	„	154°	Williams	J. pr. Ch. (1856) **67**, 247.
Kollidin	$C_8H_{11}N$	„	179°	„	„ „ „ „ „ „
Anilin	C_6H_7N	„	182°	Runge	Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 513; **32**, 308.
Parvolin	$C_9H_{13}N$	„	188°	Thenius	Jahresber. 1861, 500.
Koridin	$C_{10}H_{15}N$	„	211°	„	„ „ „
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	„	230°	„	„ „ „
Chinolin	C_9H_7N	„	239°	Runge	Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 513; **32**, 308.
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	„	243°	E. Jacobsen und C. L. Reimer	Ber. (1883) **16**, 1085.
Viridin	$C_{12}H_{19}N$	„	251°	Thenius	Jahresber. 1861, 500.
Lepidin	$C_{10}H_9N$	„	257°	Williams	J. pr. Ch. (1856) **69**, 355.
Kryptidin	$C_{11}H_{11}N$	„	274°	„	„ „ „ „ „ „
Akridin	$C_{13}H_9N$	107°	über 360°	Graebe und Caro	Ber. (1870) **3**, 746.

[1]) Vergl. H. Goldschmidt und E. J. Constam, Ber. (1883) **16**, 2979.

Allgemeine Anwendung des Steinkohlentheers.

Die Verwendung des Theers ist eine so vielseitige, dass es kaum einen anderen Stoff geben dürfte, welcher gleich vielen Zwecken dient. Der Steinkohlentheer wird theils in rohem, unverarbeitetem Zustande benutzt, theils wird er der Destillation unterworfen, um die dabei erhaltenen Destillate und Rückstände entweder direkt anzuwenden, oder durch weitere Operationen in brauchbare Fabrikate überzuführen.

In der folgenden Uebersicht sind die hauptsächlichsten Verwendungsarten des Steinkohlentheers und der aus ihm erzeugten Produkte angeführt.

I. Roher, unverarbeiteter Steinkohlentheer.

a) Heizmaterial.
   1. Direkt unter den Gasretorten (auch bei Generatorfeuerung),
   2. mit Kohlenklein, Holzkohle, Sägespänen etc. gemischt (Briquettes, Pariser Kohle etc.).

b) Gasbereitung.
c) Anstrich von Mauerwerk, Holz, Pappe (Dachpappe), Metall.
d) Russbereitung.
e) Desinfektion, gegen Ungeziefer in der Landwirthschaft.

II. Destillate des Steinkohlentheers und Rückstände.

Leichte Oele:

a) Ammoniakwasser für Ammoniak und Ammoniaksalze.
b) Oele.
   1. Karburiren von Leuchtgas, Brennöle und Firnissöle, Lacke, Fleckwasser;
   2. Benzol und Homologe zur Darstellung der Anilinfarben, einiger Azofarbstoffe, des Malachitgrüns, künstlichen Indigos, der Eosine, von künstlichem Bittermandelöl (Nitrobenzol) für Parfümeriezwecke;
   3. Naphtalin für Naphtalinfarben (Magdalaroth, Martiusgelb etc.), Eosine (Phtalsäure), Azofarbstoffe, Russbereitung, Karburirung von Leuchtgas;

4. Phenol und Homologe zu medicinischen Zwecken, zur Desinfektion und Konservirung thierischer und vegetabilischer Stoffe, ferner für Salicylsäure, Pikrinsäure resp. Dinitrokresol, Rosolsäure.

Schwere Oele enthalten reichliche Mengen von Naphtalin, Karbolsäure und deren Homologen, welche wie oben verarbeitet werden, ausserdem dienen diese Oele eben wegen des Gehaltes an Karbolsäure etc. zum Konserviren (resp. Imprägniren) von Holz, Knochen, Leichen, Fellen etc. — Die letzten Antheile der schweren Oele liefern Anthracen für die Alizarinfabrikation; ausserdem dienen die schweren Oele als Brennöle, zum Karburiren von Leuchtgas, zur Darstellung von Firnissen, zur Russbereitung und Darstellung von Wagenfett.

Das Pech, der Destillationsrückstand, liefert in leichten Oelen gelöst einen schwarzen Lack für Holz und Metall, beim Verbrennen Russ, mit Kohlenklein etc. gemischt Briquettes. Das Pech findet ferner Verwendung als Schuster- und Schmiedepech, dann bei der Darstellung von Asphaltröhren, Fussböden, Trottoirs und Dachpappen.

Die fast asche- und schwefelfreien Theerkoks sind besonders für die Heizung von Platinkesseln zur Koncentration von Schwefelsäure geeignet.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Verwendung der aus dem Steinkohlentheer erzeugten Destillate und Rückstände eine vielseitigere als die des Rohmaterials ist. Zwar wird auch der rohe unverarbeitete Theer in sehr beträchtlichen Mengen verbraucht, aber nur als Heizmaterial in den Gasanstalten selbst spielt er noch eine wesentliche Rolle. Man ist nämlich immer mehr und mehr zu der Ueberzeugung gelangt, dass sich im übrigen die bei der Destillation des Theers behufs Darstellung von Farbstoffen erhaltenen Abfälle, als schwere Oele, Pech etc., viel besser als Anstrich, Desinfektionsmittel, zur Darstellung von Trottoirs, Bereitung von Kitten etc. eignen, als der direkt gewonnene Theer, und zieht dem letzteren daher diese Abfälle vor. Der Grund hierfür ist der, dass durch die Destillation des Theers, event. die mit den Destillaten vorgenommenen Operationen, sich in den erhaltenen Produkten gewisse Bestandtheile, die schon den Theer brauchbar machten, koncentrirt vorfinden. Ausserdem werden durch diese Operationen oft Stoffe entfernt, die bei gewissen technischen Zwecken schädlich sind. So bedient man sich als Anstrich für Holz und zur Darstellung von Dachpappe, wozu man früher den Theer nur in rohem Zustande verbrauchte, jetzt häufig eines aus Theerölen und Pech bereiteten naphtalinfreien Gemenges, das den Uebelstand des naphtalinhaltigen Oeles,

nämlich durch Sublimation des Naphtalins Sprünge zu erhalten, nicht mehr zeigt.

Es treten somit bei der Steinkohlentheerindustrie zunächst die Destillation des Theers und die damit in Zusammenhang stehenden Reinigungsmethoden in den Vordergrund und verdienen vor allem eine eingehende Besprechung. Diejenigen Fabriken, welche sich mit der Verarbeitung des rohen Theers befassen, isoliren aus demselben in möglichst reinem Zustande Benzol, Toluol, die Xylole, Naphtalin, Anthracen, Phenol und Kresole und zwar wesentlich für die Farbenindustrie und medicinische Zwecke.

Da nun die Verwendung der bei der Theerdestillation erhaltenen Nebenprodukte und Abfälle in sehr naher Beziehung zu der Verwendung des rohen Theers selbst steht, und nur als eine wesentliche Verbesserung der lezteren anzusehen ist, so ist im Folgenden die Anwendung des rohen unverarbeiteten Steinkohlentheers erst nach der Destillation desselben gelegentlich jener Nebenprodukte und Abfälle besprochen.

Fünftes Kapitel.

Erste Verarbeitung des Steinkohlentheers.

Erste Verarbeitung des Steinkohlentheers[1]).

Im vorigen Kapitel haben wir diejenigen Substanzen kennen gelernt, um derentwillen, behufs Darstellung von Farbstoffen etc., heute sehr beträchtliche Mengen Steinkohlen der Destillation unterworfen werden, nämlich die Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, die drei Xylole, Naphtalin, Anthracen und die Phenole: Karbolsäure und Kresol.

Die Formeln, Schmelzpunkte und Siedepunkte dieser Körper sind schon früher bei der Zusammenstellung der im Theer vorkommenden Substanzen (Kap. 4) gegeben worden, die sonstigen Eigenschaften sind in dem zweiten Theile dieses Werkes aufgeführt, so dass hier darauf verwiesen werden kann.

Ausser diesen schon in den Fabriken, die die Theerdestillation betreiben, ziemlich rein dargestellten Körpern werden als Abfälle und Nebenprodukte noch Ammoniakwasser, Chinolinbasen, schwere Oele für Holzimprägnation und verschiedene Sorten Pech gewonnen, über deren Verwendung später berichtet ist.

Die Apparate, deren man sich bei der Destillation bedient, sind in ihrer Form, Anordnung und Dimension sehr verschieden, der in den einzelnen Fabriken beobachtete Gang ist jedoch ziemlich derselbe.

Bei der Verarbeitung des Theers auf seine einzelnen Bestandtheile sind vier Operationen zu unterscheiden:

---

[1]) G. Lunge, Die Industrie der Steinkohlentheerdestillation, Braunschweig 1882; E. A. Behrens, J. pr. Chem. (1873) **6**, 277; Girard et de Laire, *Traité des dérivés de la houille*, Paris 1873; A. Wurtz, *Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles*, Paris 1876; E. Luhmann, Die Fabrikation der Dachpappe etc. Wien, Pest und Leipzig (A. Hartleben) 1883; vergl. auch Chemikerzeitung (1884) **8**, 1337 und 1391.

1. Die Entwässerung;
2. Die erste Destillation und getrenntes Auffangen der Destillate nach ihrem specifischen Gewicht;
3. Entfernung der basischen und sauren Bestandtheile;
4. Wiederholte Destillationen, resp. Sublimationen der Kohlenwasserstoffe.

Entwässerung und erste Destillation des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer, welcher von den Gasanstalten an die Theerdestillateure geliefert wird, enthält immer noch mehr oder weniger grosse Mengen von Ammoniakwasser. Letzteres muss, bevor der Theer weiter verarbeitet werden kann, möglichst entfernt werden, weil es bei der Destillation ein sehr lästiges Ueberschäumen verursacht, welches sich bis zum Uebersteigen der Theermasse steigern und die grössten Unregelmässigkeiten im Betriebe hervorrufen kann. Da Theer und Wasser ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen (das des Theers schwankt zwischen 1,1 bis 1,3), so genügt öfters schon das Lagern in der Theercisterne, um eine Trennung der beiden Substanzen in zwei Schichten hervorzubringen, welche dann durch geeignete Pumpvorrichtungen geschieden werden können. Wenn diese Trennung durch Lagern allein nicht genügend von Statten geht, so empfiehlt es sich, den Theer durch eine Dampfschlange zu erwärmen, damit er dünnflüssiger wird und sich leichter vom Wasser trennt. Aber auch durch die letztere Methode kann eine vollständige Scheidung des Theers von dem Wasser nicht erzielt werden.

Nach dem Entwässern des Theers wird derselbe in die Destillationsgefässe, die sogenannten Theerblasen gefüllt. Letztere sind mit Mauerwerk umgebene, stehende oder seltener liegende Retorten von Kesselblech, deren Inhalt von der Grösse des Betriebes abhängig ist. Es giebt Retorten, welche nur 50 Centner, aber auch solche, welche bis 1000 Centner Theer fassen. Blasen von 200 bis 400 Centner Inhalt dürften die gebräuchlichsten sein.

Die Retorten, aus welchen der Theer destillirt wird, besitzen in ihrem Deckel die nöthigen Oeffnungen für die Röhre, durch welche sie mit Theer gefüllt werden, und für das Abzugsrohr, durch welches die Dämpfe entweichen, ferner ein Mannloch und Oeffnungen für ein etwa angebrachtes Rührwerk oder ein Dampfrohr, ausserdem eventuell eine Oeffnung für ein Thermometerrohr, da in einigen

Fabriken der Theer mit Thermometer destillirt wird. Am Boden der Retorte ist eine Röhre angebracht, durch welche der Destillationsrückstand ausfliesst.

Die mit Theer gefüllten Retorten werden durch ein unter denselben angemachtes Feuer geheizt, worauf der Theer nach einiger Zeit ins Sieden geräth. Die entwichenen Dämpfe werden durch eiserne Schlangen, die sich in mit Wasser gefüllten Bottichen oder eisernen Bassins befinden, gekühlt.

Anfangs entweichen Gase, die aus Leuchtgas, kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium etc. bestehen, dann gehen Flüssigkeiten über, welche nach ihrem specifischen Gewicht — oder bei der Destillation mit Thermometer nach ihrem Siedepunkte — getrennt in besonderen Vorlagen aufgefangen werden. Man unterscheidet bei der ersten Destillation gewöhnlich vier Destillate und zwar:

1. Das Leichtöl. So lange die übergehenden Oele noch auf Wasser schwimmen, also noch das spec. Gew. bis 0,9 haben, werden sie leichte Oele genannt. Im ersten Stadium der Destillation geht übrigens noch Ammoniakwasser mit denselben über, und wird das Gemisch von Oel und Wasser in einigen Fabriken noch besonders als Vorlauf bezeichnet. Das Leichtöl macht ca. 3 bis 5 Proc. von der Menge des Theers aus.

Um ein Ueberhitzen des Theers an einigen Stellen zu vermeiden und eine gleichmässige Destillation zu bewirken, wird der Theer durch ein Rührwerk[1]) oder durch einströmenden überhitzten Wasserdampf in Bewegung gehalten. Fabriken, welche mit Thermometer destilliren, fangen die leichten Oele bis 150° auf.

2. Das Mittelöl. Nach dem Leichtöl folgt ein Destillat, das mit dem Wasser fast das gleiche spec. Gew. hat (bis 1,01). Es macht etwa 8 bis 10 Proc. von dem Theer aus und enthält viel Karbolsäure und Naphtalin. Damit letzteres nicht auskrystallisirt und die Kühlschlange verstopft, muss das Kühlwasser warm gehalten werden. Der Siedepunkt der mittleren Oele liegt zwischen 150 bis 210°.

3. Das Schweröl. Sobald die Destillate specifisch schwerer wie Wasser sind und in Folge dessen darin untersinken (bis 1,04 spec. Gew.), fängt man sie (bis 300°) als schwere Oele auf. Man erhält von denselben etwa 8 bis 10 Proc. vom Theer.

---

[1]) Für stehende Kessel genügt ein Rührwerk bekannter Konstruktion. Um in liegenden Kesseln eine stete Bewegung des Theers und ähnlicher Flüssigkeiten hervorzurufen, empfahl E. Berninghaus in seinem bereits erloschenen D. R.-P. 4586 die Anwendung einer Flügelschraube (Schiffsschraube). Dem Patent war eine Zeichnung beigegeben.

4. Das Anthracenöl. Hiermit bezeichnet man das letzte Destillat, welches von ca. 300 bis 400° siedet. Es besitzt das spec. Gew. 1,1 und zeichnet sich durch seine grüne Farbe aus. Man erhält von dem Anthracenöl ca. 16 bis 20 Proc.

Der Rückstand des destillirten Theeres ist das Pech. Man lässt dasselbe direkt oder, nachdem man es mit den bei der Reinigung der Destillate erhaltenen, sonst nicht verwerthbaren Oelen gemischt hat, in eiserne oder gemauerte Bassins ausfliessen.

Je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben war, unterscheidet man verschiedene Arten von Pech.

Unter Asphalt versteht man das Pech, welches nach dem Weggange der mittleren Oele zurückgeblieben ist und nach dem Erkalten dickflüssig bleibt. Er findet Verwendung zur Bereitung des Asphaltmastix und für Dachpappe.

Weiches Pech wird derjenige Rückstand genannt, welcher nach dem Abdestilliren der Hälfte der schweren Oele bleibt. Es wird zu Schusterpech und zur Herstellung von Fussböden benutzt, welche der Feuchtigkeit, aber nicht der Wärme ausgesetzt sind, z. B. in Badebassins, und findet ferner zur Darstellung von Briquettes Anwendung. Das weiche Pech, dessen Ausbeute ca. 70 Proc. von dem Theer beträgt, hat den Erweichungspunkt 55 bis 65°.

Gewöhnlich wird in neuerer Zeit der Steinkohlentheer behufs Anthracengewinnung bis auf hartes Pech, welches nach dem Fortgange der Anthracenöle bleibt, destillirt.

Gutes Hartpech [1]) bestand z. B. aus:

72,32	Proc.	Kohlenstoff
8,19	„	Wasserstoff,
16,06	„	Sauerstoff,
0,43	„	Asche.

[1]) Behrens (J. pr. Chem. (1873) N. F. 6, 288) behandelte 10 g Pech, aus welchem die Oele bis zum specif. Gew. von 1,120 entfernt waren, mit 500 ccm Benzol und den bleibenden schwarzen Rückstand mit 250 ccm Benzol, darauf mit 750 ccm Schwefelkohlenstoff. Das zurückbleibende schwarze Pulver kochte er mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff, dann mit Benzol und schliesslich mit Alkohol aus, wobei er 2,354 g = 23,54 Proc. von einem schwarzen, feinen Pulver erhielt, welches bei der Elementaranalyse

90,836	Proc.	Kohlenstoff,
3,058	„	Wasserstoff,
0,398	„	Asche

enthielt. Berechnet man diese Zahlen auf aschenfreie Substanz, so ergiebt dieses 91,2 Proc. C und 3,07 H, welche Zusammensetzung etwa einer Anthracitkohle von Südwales entspricht.

Es schmilzt bei ca. 200° und besitzt ein specif. Gewicht von 1,275 bis 1,286. Das Hartpech findet eine ausgedehnte Anwendung zur Bereitung von Eisenlacken, Firnissen, Asphaltpflaster, Briquettes etc. Beim Vermischen mit schweren Oelen, leichten Oelen und selbst Theer wird es in die gesuchteste Qualität Pech übergeführt, welche als wiederbelebter Asphalt oder präparirter Theer in den Handel kommt.

Aus 100 Thln. Theer entstehen im Durchschnitt 55 bis 60 Thle. Hartpech.

Seltener wird der Steinkohlentheer bis ganz zum Schluss, also bis auf Koks destillirt und zwar aus dem Grunde, weil aus den letzten Antheilen der Destillationsprodukte nur wenig Anthracen und dieses auch nur schwierig rein zu erhalten ist. Diese letzten Destillate bestehen hauptsächlich aus Chrysen, Pyren, Fluoranthen und stickstoffhaltigen karbazolartigen Körpern.

Reinigung der Destillate.

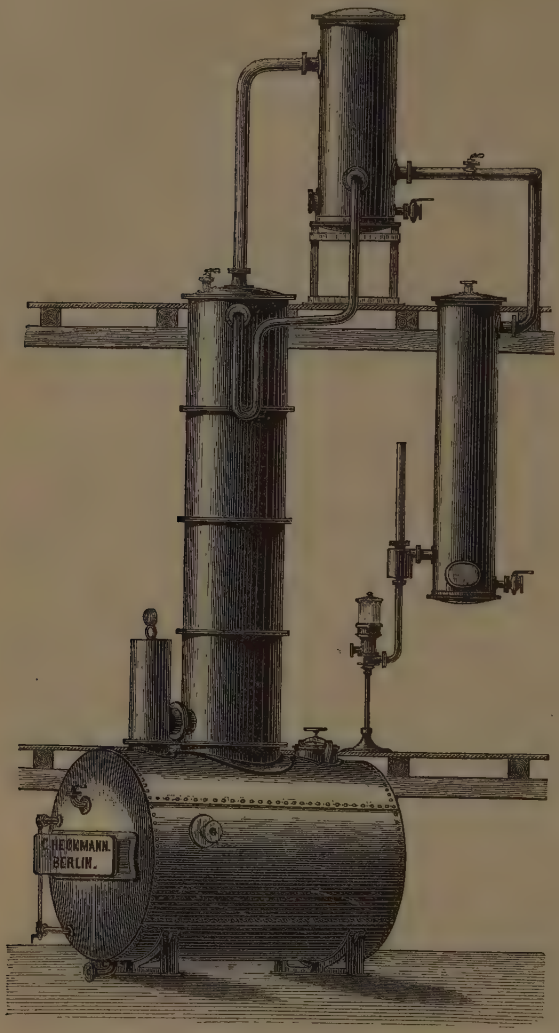
Bereits durch die Destillation des Theers wird eine Trennung der Bestandtheile desselben vorgenommen. Das Leichtöl enthält wesentlich das Benzol, seine Homologen und etwas Naphtalin, das Mittelöl besonders Naphtalin und Karbolsäure, das Schweröl Naphtalin, seine Homologen, Karbolsäure, Kresole und Chinolinbasen sowie in seinen letzten Antheilen Acenaphten und Fluoren. In dem Anthracenöl befinden sich neben Anthracen und Karbazol Phenanthren und Fluoren. Aber alle diese Destillate müssen einer sehr sorgfältigen Bearbeitung unterzogen werden, um die einzelnen Rohmaterialien in der Reinheit zu liefern, welche heute mit Recht von den Farbenfabriken verlangt wird.

Die Reinigungsmethoden sind einfacher Art und bestehen in wiederholten Destillationen, im Auspressen auskrystallisirter Körper und im Waschen mit Alkalien und Säuren.

Die sämmtlichen Destillationen der Theeröle werden heute meistens in Kolonnenapparaten vorgenommen, und zwar werden die letzteren bei den niedriger siedenden Körpern mit Dampf, bei den höher siedenden mit freiem Feuer geheizt. Derartige bei der Spiritusfabrikation bereits früher übliche Apparate wurden zuerst von Mansfield für die Reinigung der Theerkohlenwasserstoffe empfohlen und 1863 von Coupier in Poissy bei Paris im Grossen angewendet. In neuerer Zeit werden sie ganz allgemein bei der fraktionirten Destillation der Theerkohlenwasserstoffe und der Karbol-

säure benutzt. Man bedient sich verschiedener Systeme, vornehmlich der von Savalle[1]) und Aders.

Fig. 10.



Kolonne zur Rektifikation von Theerölen.

Eine derartige Kolonne, wie sie u. A. von der bekannten Firma C. Heckmann in Berlin angefertigt wird, ist in Fig. 10 abgebildet.

[1]) Dingl. (1877) 223, 615. D. R.-P. 8355. J. of chem. ind. 1884, 73.

Bei der Fraktionirung des Leichtöls gehen zunächst sehr niedrig siedende Kohlenwasserstoffe der Fettkörperreihe, welche auch im Petroleumäther vorkommen, ferner Schwefelkohlenstoff, Acetonitril etc. über. Die niedrig siedenden Destillate können in ähnlicher Weise wie der Petroleumäther verwendet werden. Gegen 80° siedet das Benzol, gegen 110° Toluol, gegen 140° die Xylole.

Die einzelnen Fraktionen werden hierauf sorgfältig in stehenden Cylindern aus Blei mit Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen, um sie von Pyridinbasen und Phenolen zu befreien und dann wiederholt einer sorgfältigen Fraktionirung unterworfen.

Zur Gewinnung von Karbolsäure werden die sogenannten Kreosotöle, welche den Nachlauf des Leichtöls und den Vorlauf des Mittelöls bilden oder bei der Reinigung des Naphtalins erhalten werden, mit nicht zu koncentrirter Natronlauge (ca. 1,090 bis 1,095 specif. Gew.) ausgezogen. Die erhaltene Lösung wird zunächst durch Erhitzen von den gelösten Kohlenwasserstoffen befreit und dann mit Salzsäure versetzt, wobei die rohe Karbolsäure sich als ein Oel abscheidet. Letzteres wird mit der Kolonne fraktionirt, das Destillat in der Kälte zum Auskrystallisiren gebracht und die Krystalle in einer Centrifuge abgeschleudert. Der dabei erhaltene Rückstand wird nochmals fraktionirt.

Die Reinigung des Naphtalins[1]) geschieht in folgender Weise. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich aus denjenigen Oelen, welche von ca. 180 bis 250° sieden, beim Stehen in Krystallen ab und wird zunächst durch Abpressen von den öligen Beimengungen befreit. Hierauf werden die Phenole und Chinolinbasen durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure entfernt, der Rückstand von Neuem destillirt und schliesslich zwischen warmen Platten gepresst. Auf diese Weise wird ein weiss bleibendes Naphtalin erhalten, wie es heute von den Naphtolfabrikanten verlangt wird. Das Naphtalin wird entweder als destillirtes oder sublimirtes Produkt in den Handel gebracht. Letzteres ist bisweilen wasserhaltig.

Als Ausgangsmaterial für das Anthracen dienen die sogenannten Anthracenöle, welche bei der Destillation des Theers zuletzt übergehen. Beim Stehen dieser Oele an einem kühlen Orte scheidet sich das rohe Anthracen als eine grüngelbe Masse ab, welche zunächst in eine Filterpresse oder in Hängesäcke kommt und durch Auspressen von den Mutterlaugen befreit wird. Das aus Pressen kommende Rohanthracen ist ca. 12- bis 15procentig. Zur weiteren Reinigung wird es in Säcken oder Presstüchern in eine

[1]) Vergl. Vohl, J. pr. Chem. (1867) **102**, 29; Ballo, Dingl. **202**, 377; Wagner's Jahresb. 1872, 696; Jahresb. 1871, 755; Groves Ber. (1876) **9**, 683; Lunge, Ibid. (1881) **14**, 1755; Ind. (1881) **4**, 382, 414.

hydraulische Presse gebracht, woselbst es erst kalt, dann unter Erwärmen einem hohen Drucke ausgesetzt wird. Man erreicht dieses am einfachsten dadurch, dass man die hydraulische Presse in einen Holzkasten setzt, in welchen man Dampf von hoher Spannung einströmen lässt. Zweckmässiger und rationeller, aber auch bedeutend kostspieliger sind hydraulische Pressen mit heizbaren Platten. Das so gepresste Rohanthracen bildet nun feste, harte, gelblichgrüne Presskuchen, die sich leicht zerreiben und mahlen lassen und im Sommer etwa 30 bis 33, im Winter jedoch nur 23 bis 25 Proc. Anthracen enthalten.

Die bei der ersten Filtration und beim Pressen ablaufenden Oele werden von Neuem destillirt und wieder auf Anthracen verarbeitet; sobald von dem letzteren nach neuer Destillation nichts mehr abgeschieden wird, giebt man die Oele zu dem übrigen Schweröl.

Das abgepresste Rohanthracen wird jedoch gewöhnlich für die Alizarindarstellung noch einer weiteren Reinigung unterworfen.

Zu diesem Behufe wird es zunächst in Mühlen, Kollergängen etc. zu einem feinen Pulver gemahlen und dann in geschlossenen eisernen, mit Rührwerk versehenen Apparaten mit hochsiedender Naphta (Solvent Naphta) aus Steinkohlen oder Petroleumnaphta unter Erwärmen zusammengebracht.

Perkin[1]) zieht die Reinigung des Anthracens mit Petroleumkohlenwasserstoffen vor, weil diese das Anthracen weniger als die Theeröle lösen und doch die Verunreinigungen leicht aufnehmen.

Steinkohlennaphta löst nicht selten 7 bis 8 Proc. ihres Gewichtes an Anthracen auf, welches dann nur schwierig zu gewinnen ist. Karbazol wird weder von der Naphta noch von dem Petroleum dem Anthracen entzogen. Was die Löslichkeit des Anthracens und seiner hauptsächlichsten Begleiter Phenanthren und Karbazol in Naphta und Petroleum anbetrifft, so sind bei gewöhnlicher Temperatur löslich in:

	Petroleum (Sdp. 70 bis 100°):	Benzol (Sdp. 80 bis 100°):
Anthracen	0,115 Proc.	0,976 Proc.
Phenanthren	3,206 „	21,940 „
Karbazol	0,016 „	0,510 „

Eine sehr lästige Verunreinigung des Anthracens ist das Paraffin; es ist im Gegensatze zu gewöhnlichem Paraffin aus Holz, Torf oder Braunkohle von ziemlich hohem Schmelzpunkte und in Petroleum sowohl wie in Naphta nur sehr schwer löslich. Schon eine kleine Quantität desselben genügt, um die im Fabrikationsbetriebe folgenden Filtrationen empfindlich zu stören, und ausserdem entzieht es sich den meisten chemischen Processen, denen das Anthracen unterworfen wird, ziemlich vollständig.

Nach dem Erkalten wird von den ungelösten, resp. ausgeschiedenen Substanzen abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst. Er enthält jetzt gegen 50 Proc. Anthracen.

---

[1]) Ind. (1879) 2, 347.

Um ihn für die Darstellung von Anthrachinon geeigneter zu machen, wird er der Sublimation unterworfen. Es geschieht dieses meistens in folgender Weise: Man bringt zwei bis drei Centner Anthracen in den Kessel und erhitzt dasselbe über freiem Feuer zum Schmelzen. Ist letzteres eingetreten, so wird das Anthracen mit Wasserdampf, welcher auf 220 bis 240° erwärmt war, übergetrieben und in der Kondensationskammer durch einen Sprühregen von Wasser verdichtet. Man erhält das Anthracen so als eine weisse blättrige Masse, vermischt mit geschmolzenen Theilchen, welche grösstentheils aus Phenanthren bestehen. Auch an den Wänden der Kammer setzen sich öfters Krusten von geschmolzenen Kohlenwasserstoffen ab. Das feuchte Sublimat wird entweder direkt durch Mühlen zu einer Paste verrieben oder getrocknet und durch Siebwerke von den geschmolzenen Massen befreit und kann in diesem Zustande zu Anthrachinon verarbeitet werden. Es enthält gewöhnlich 50 bis 60 Proc. Anthracen, daneben aber noch Karbazol, Phenanthren und andere Kohlenwasserstoffe, ferner auch noch geringe Mengen hochsiedender Phenole und stets etwas Akridin, dessen Gegenwart leicht durch Behandeln des Rohanthracens mit verdünnter Schwefelsäure an der grünen Fluorescenz der sauren Lösung erkennbar ist. Bei gut geleiteter Operation soll das Anthracen durch die Sublimation nur 2 bis 3 Proc. verlieren.

Der Rückstand, welcher nach der Sublimation des Anthracens in den Kesseln bleibt, bildet nach dem Erkalten eine grüne feste Masse. Dieselbe kann durch vorsichtige Destillation über freiem Feuer weiter verarbeitet werden und liefert dann Karbazol, Phenylnaphtylkarbazol, Pyren, und besonders Chrysen; letzteres geht zuletzt über und ist meistens schon ziemlich rein.

Reinigung des Anthracens durch Destillation mit Kali. Um das durch Behandeln mit Lösungsmitteln gereinigte Anthracen von Karbazol zu befreien und es so in einen Zustand zu bringen, in welchem es zur Darstellung von Dichloranthracen geeignet ist, nimmt Perkin noch eine Destillation des Rohanthracens mit Kali vor. Zu diesem Zwecke destillirt er 200 kg Rohanthracen, 60 kg Montrealpotasche und 12 kg Kalk aus Gasretorten. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Anthracen und Phenanthren und braucht nur mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt zu werden, um nahezu chemisch reines Anthracen in weissen, blau fluorescirenden Blättern zu liefern. Bei dieser Destillation tritt nach Perkin kein grösserer Verlust an Anthracen als bei der gewöhnlichen Destillation ein, während an Verunreinigungen nicht selten 40 bis 50 Proc. entfernt werden.

Eigenthümlich ist hierbei, dass ein vorher mit Lösungsmitteln gewaschenes Anthracen nach der Destillation mit Kali noch erhebliche Mengen, die wesentlich aus Phenanthren bestehen, an Lösungsmittel abgiebt.

Diese Beobachtung Perkin's dürfte wohl so zu erklären sein, dass in dem Rohanthracen schwer lösliche molekulare Verbindungen des Phenanthrens mit den Karbazolen enthalten sind, welche durch die Destillation mit Kali Zersetzung erleiden. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch der Kohlenwasserstoff Chrysen, welcher seinen Namen der goldgelben Farbe verdankt, mit der er für gewöhnlich behaftet ist, durch Schmelzen mit Kali in ein rein weisses Produkt verwandelt werden kann.

Nach den Erfahrungen Anderer giebt die von Perkin empfohlene und im Grossen in seiner Fabrik angewendete Methode zur Reinigung des Rohanthracens durch Destillation über Kali nicht sehr günstige Resultate. Man erhält dadurch zwar ein sehr reines Anthracen, aber diese Reinigung ist kostspielig und auch mit einem Verlust an Anthracen selbst verbunden. Z. B. lieferten nach Auerbach 600 kg Anthracen von 31 Proc. Reinanthracen bei der Destillation mit 180 kg Aetzkali und 36 kg Kalk 380 kg Anthracen von 44 Proc., der Verlust war also 19 kg oder 10 Proc.

Der Vollständigkeit wegen soll hier ein bereits erloschenes Patent (D. R.-P. 12933 vom 16. Juli 1880 ab) erwähnt werden, welches sich Cyrus M. Warren aus Paris ertheilen liess. Der Gegenstand dieser Erfindung war eine neue Darstellungsweise von Rohanthracen und die gleichzeitige Gewinnung eines Nebenproduktes, das sich sehr gut zu Asphaltpflasterungen und als Cement oder Kitt für Bedachungen eignen sollte. Die Erfindung bestand darin, dass eine Mischung von Steinkohlentheer und Petroleumrückständen oder Petroleumtheer destillirt wird. Der Erfinder beschreibt sein Verfahren wie folgt:

Bei Ausübung meines Verfahrens nehme ich ein Quantum von ca. 45 Tonnen Steinkohlentheer und destillire davon in der bekannten Weise das Kreosot, Naphta und so viel Anthracen ab, als nach der gewöhnlichen Methode üblich ist, d. h. so viel, dass der Rückstand des Steinkohlentheers flüssig bleibt, und nun füge ich ca. $7\frac{1}{2}$ Tonnen heissen Petroleumresiduums unter stetem Umrühren zu, damit es sich mit dem Theerresiduum im Destillationsapparate innig mische, und nun fahre ich mit der Destillation fort (mit oder ohne Einleitung von Dampf) und destillire von dem Anthracenöl etwa ebenso viel ab, als ich bereits, wie eben erwähnt, nach der alten Methode erhalten habe. Es ist vorzuziehen, diesen Theil des Anthracenöls für sich aufzufangen, da es, mehr oder weniger mit Paraffinölen gemischt, übertritt oder Zersetzungsprodukte des Petroleumrückstandes mit sich führt, welche Unreinigkeiten nachher durch besondere Behandlung vom Anthracen getrennt werden müssen. Der Rückstand im Destillationsapparate kann, wenn er nicht sofort verwendet werden soll, abgezogen und in offenen Behältern gekühlt werden, um ihn später wieder zu schmelzen und mit anderen Körpern nach Bedarf zu mischen. In einigen seiner Eigenschaften und für gewisse Zwecke ist dieser zusammengesetzte Rückstand (?) bedeutend besser, als der gewöhnliche Rückstand bei der Destillation des Steinkohlentheers allein auf Anthracen, da die natürlichen Oele des letzteren Rückstandes zum grössten Theil (und durch einige Petroleumprodukte sogar vollständig) durch dieses Verfahren eliminirt und durch die beständigen Oele des Petroleumresiduums ersetzt werden. Das filtrirte oder theilweise von dem oben erwähnten Nebenprodukte ausgepresste Anthracen enthält eine beträchtliche Menge festen Paraffins, welches zum grössten Theil durch Petroleumöl von mittlerer Dichtigkeit oder ein anderes passendes Lösungsmittel extrahirt werden kann. Die Reinigung wird alsdann unter hydraulischem Druck unter Anwendung von allmälig gesteigerter Temperatur vollendet. Bei dieser Reinigungsweise wird zuerst

das leichter schmelzbare Paraffin zum grössten Theile ausgepresst, während der Rest mit den anderen Verunreinigungen des Anthracens bei der höheren Temperatur ausgepresst wird.

Ein vom 18. März 1884 datirtes Patent (Nr. 28838) von Heinrich Propfe in Hildesheim schützt ein Verfahren zur Gewinnung von Theerprodukten und Alkali durch Destillation von Melasseentzuckerungslaugen mit Steinkohlentheer und Steinkohlentheerölen.

Ausbeute an wichtigen Bestandtheilen des Steinkohlentheeres.

Wie aus früheren Angaben schon hervorgeht, ist der Steinkohlentheer ein Gemenge von Substanzen, deren Gewichtsverhältnisse zu einander nicht konstant sind, sondern von der angewendeten Kohle und der Destillationsmethode abhängen. Die Ausbeuten an den wichtigen Bestandtheilen aus dem Theer sind natürlich auch nicht allein von dem wirklichen Gehalt des Theeres an diesen Bestandtheilen, sondern von vielen anderen Umständen, von der Art der Theerdestillation, von der Art der Aufbewahrung des Theeres, von der Witterung etc. abhängig.

Im Folgenden mögen einige Beispiele gegeben sein; Londoner Theer z. B. lieferte:

Benzol (von 50 Proc.)	1,1 Proc.
Lösungsnaphta	1,0 „
Brennnaphta	1,4 „
Kreosotöle	33,2 „
Anthracen (von 30 Proc.)	1,0 „
Pech	58,6 „
Verlust	3,7 „
	100,0 Proc.

In einer rheinischen Theerdestillerie wurden erhalten aus 100 Thln. Theer:

Gereinigtes Benzol (für Anilin und Fleckenwasser)	1,00 Proc.
Reines Anthracen	0,33 „
Reines Naphtalin	2,00 „
Theeröle	30,00 „
Pech	60,00 „
Ammoniakwasser	2 bis 10,00 „

Von Fabriken, welche sich mit der Destillation des Steinkohlentheeres beschäftigen, mögen hier folgende erwähnt sein.

In Grossbritannien:

Nach einer Schätzung produciren die hier aufgeführten englischen Theerdestillerien jährlich an Benzol-Toluol:

a. Aus Gastheer.

Gaslight and Coke Company in London Sadler and Forbes in Middelsbrough . . J. Hardmann, Milton Chem. Works . . .	je 1 Mill. Liter
Die schottischen Destillerien	
The Clayton Anilin Co. Manchester . . Barnes Phönix Chem. Works	„ 800 000 „
L. Demuth in Birmingham	600 000 „
Burt Bolton in London	500 000 „
Kurtz in Liverpool	400 000 „
J. C. Major in Wolverhampton . . . . . Robinson	„ 250 000 „
F. Blott in London	
Santby and Lion	
P. Metcalf in Manchester	„ 120 000 „
Colben Hall	

b. Aus Kokstheer.

Hardmann	500 000 „
Whidwood	250 000 „
Thorncliff	„ 200 000 „
Balfom	

In Deutschland und Oesterreich:

Chemische Fabrik, Actiengesellschaft in Hamburg mit ihren Fabriken in Erkner (1860), Niederau (1861), Grabow und Passing (vormals J. Rütgers und Vale); destillirt jährlich ca. 25000 t Steinkohlentheer.

Chemische Fabrik Lindenhof (C. Weyl) mit ihren Fabriken in Mannheim, Hüningen und Duisburg (letztere früher Tack); destillirt jährlich ca. 15000 t Steinkohlentheer.

Hartmann und Lucke in Mühlheim a. Rh. (gegründet 1872); destillirt jährlich ca. 4000 t.

Wilhelm Otto Waldhausen in Clarenburg bei Köln (älteste Theerdestillerie in Deutschland); destillirt ca. 3000 t.

Adolf Artmann in Braunschweig.

J. Chr. Leye in Bochum (gegründet 1856).

Weber in Leipzig.

W. Ohlgart und Co. in Kehl i. B.; destillirt jährlich ca. 1000 t.

Chemische Fabrik Oos bei Baden-Baden (Dr. Hoffmann und Co.).

Richard Pfeiffer, früher Duvernois in Stuttgart.

J. Rütgers in Angern bei Wien und Breslau.

In Frankreich:

Besonders die Fabrik in La Vilette, wo der Theer der Pariser Gasanstalten destillirt wird.

In Belgien:

Felix de Haynen und Co. in Chatelet (Produktion ca. 20 Millionen Mark jährlich).

John Bethel und Co. in Flawine (Produktion ca. 6 Millionen Mark jährlich).

In Italien:

Zwei Etablissements.

Sechstes Kapitel.

Verwerthung der Abfälle und Rückstände der Theerdestillation. — Ammoniakwasser und Ammoniakpräparate. — Verwendung von Theerölen als Lösungsmittel. — Benutzung des Steinkohlentheers und Steinkohlentheerpechs zur Herstellung von Dachpappe, Lacken, Fussböden und Röhren. — Imprägnation der Hölzer mit Theerölen. — Anwendung des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile zu Beleuchtungszwecken. — Verwendung des Steinkohlentheers und des Pechs zu Heizzwecken (Briquettefabrikation). — Zersetzung von Theerölen und Pech durch starke Hitze. — Russfabrikation.

Abfälle und Rückstände der Theerdestillation.

Bei der Destillation des Steinkohlentheers und Reinigung der einzelnen Destillate werden Abfälle und Rückstände erhalten, welche ihrer Quantität nach, wie sich schon aus dem Früheren ergiebt, das Hauptprodukt ausmachen, während die Mengen der namentlich für die Farbenindustrie und medicinische Zwecke isolirten Kohlenwasserstoffe und Phenole sehr zurücktreten. Diese Abfälle und Rückstände gehen nun im Grossbetriebe durchaus nicht verloren, sondern werden sorgfältig ausgenutzt und in den verschiedensten Zweigen der Industrie verwendet.

Was ihre Zusammensetzung anbetrifft, so bestehen sie natürlich stets aus Gemengen, welche, mit Ausnahme des Ammoniakwassers, der Hauptsache nach aromatische Kohlenwasserstoffe, aber auch noch Basen und Phenole enthalten. Die Destillationsrückstände schliessen ausserdem noch beträchtliche Mengen von fein zertheiltem Kohlenstoff ein.

Ihre Verwendbarkeit in der Technik beruht theils auf der Anwesenheit gewisser Bestandtheile (Ammoniak, Phenolen, Kohlenstaub), auf ihrer Brennbarkeit oder gewissen physikalischen Eigenschaften, als Lösungsvermögen für Harze und Fette, Agglomerationsvermögen etc.

Da diese Produkte der Theerdestillation in überaus beträchtlichen Quantitäten erhalten und verarbeitet werden, so dass sie einen wesentlichen Faktor in der Theerindustrie bilden, darf hier ihre vielseitige Verwendung nicht umgangen werden, wenngleich die in

Rede stehenden Substanzen einer wissenschaftlichen Behandlung gegenüber sich oft spröde zeigen.

Ammoniakwasser[1]).

Die wässrige Flüssigkeit, welche mit dem Theer der Gasanstalten eine Emulsion bildet und sich beim längeren Lagern oder Erwärmen des Theers abscheidet oder bei der Destillation mit den leichten Oelen oder dem Vorlauf zugleich übergeht, ist mit dem Gaswasser der Gasanstalten identisch und besteht im Wesentlichen aus einer wässrigen Lösung von Ammoniak und verschiedenen Ammoniaksalzen. Sie kann daher in ganz derselben Weise wie das Gaswasser zur Ammoniakgewinnung dienen. Letztere ist aber, da im Theer sehr wenig Gaswasser enthalten ist, nur in grossen Theerdestillerien lohnend. Kleinere Etablissements lassen das Ammoniakwasser fortlaufen, wenn sie nicht gerade die Verarbeitung von Gaswässern aus Gasanstalten betreiben.

Das Ammoniak findet seit einiger Zeit theils als freie Base, theils in Gestalt von Salzen in verschiedenen Zweigen der Technik eine sehr vielseitige Verwendung. Die in Wasser gelöste freie Base (Salmiakgeist, Aetzammoniak) dient besonders bei der Bereitung von Soda (Ammoniaksodaverfahren), zur Kälteerzeugung mit der Eismaschine von Carré, in der Farbenindustrie zur Darstellung von Salzen und zur Darstellung der Indigküpe an Stelle von Kalk, in der Schnupftabakfabrikation, in der Metallgewinnung zum Ausziehen von Kupfer und Silber etc. Von den Ammoniaksalzen wird das schwefelsaure Salz am häufigsten dargestellt und besonders als Düngemittel, dann auch in der Alaunfabrikation verwendet. Das salzsaure Salz (Salmiak) dient in der Alaunfabrikation, beim Löthen, Verzinnen und Verzinken, in der Zeugdruckerei und zur Darstellung reinen Ammoniaks und kohlensauren Ammoniaks, ausserdem in der Medicin. Das kohlensaure Ammoniak (anderthalb-kohlensaure Salz, Hirschhornsalz) wird in der Medicin, Bäckerei und zum Ausziehen von Farbstoffen angewendet.

Die Hauptquelle für alle diese Präparate ist heute das bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung (mit Gewinnung der Nebenprodukte) erhaltene Ammoniakwasser.

---

[1]) Fleck, die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen, 2. Aufl., Braunschweig (Fr. Vieweg u. Sohn) 1878; Lunge, die Industrie der Steinkohlendestillation. Braunschweig (Fr. Vieweg u. Sohn) 1882, S. 284 u. ff.

Die Steinkohle enthält nur geringe Mengen (bis zu 2 Proc.) Stickstoff und giebt, wie aus den Tabellen S. 51 und S. 53 hervorgeht, denselben bei der Destillation nicht vollständig als Ammoniak ab, sondern nur zum Theil, indem aus ihr neben Ammoniak resp. dessen Salzen noch organische Stickstoffverbindungen: Basen, Cyan- und Schwefelcyanverbindungen, Karbazole etc. gebildet werden. Ausserdem bleiben beträchtliche Mengen Stickstoff in dem Koks zurück.

Die Ausbeute an Ammoniak ist, wie diejenige aller Theerbestandtheile, von der Art und Zusammensetzung der Steinkohle, namentlich auch deren Wassergehalt, und von der Fabrikationsmethode abhängig. Eine sehr wesentliche Rolle spielt dabei die mehr oder weniger vollkommene Kondensation des Ammoniaks und seiner Verbindungen in den Gasfabriken. Es werden zwischen 0,5 bis 1,0 Proc. der vergasten Kohlen an schwefelsaurem Ammoniak gewonnen. Letztere Ausbeute verlangt eine vorzügliche Kondensation, wie dieselbe z. B. durch die sogenannten Standardskrubber, wie sie die Berlin-Anhaltische Maschinenfabrik baut, erreicht wird. Englische Kohlen geben in der Regel mehr Ammoniak als deutsche und ist hier wohl eine Gewinnung von 0,7 Proc. als normal anzunehmen. Bei Anwendung der Standardskrubber soll dieselbe auf 1,1 Proc. steigen können.

Das Ammoniakwasser hat im Durchschnitt eine Stärke von 2 bis 3^0 B. = 1,014 bis 1,020 spec. Gew. Die Stärke schwankt in den einzelnen Apparaten der Leuchtgasfabrikation zwischen 1 und 12^0 B.[1]).

In dem Gaswasser ist das Ammoniak zum kleinsten Theile als freie Base, sondern meistens als kohlensaures Salz, Schwefelammonium, Cyanammonium und Rhodanammonium vorhanden. Ausser diesen Verbindungen enthält das Gaswasser aber noch Salze organischer stickstoffhaltiger Basen, ferner Acetonitril, Phenole und andere in Wasser lösliche Körper, ausserdem in Suspension Kohlenwasserstoffe. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gaswassers ist zu berücksichtigen, dass die Lösungen von reinem Ammoniak in Wasser specifisch leichter sind, als die Lösungen der Ammoniaksalze.

In den seltensten Fällen wird heute das rohe Gaswasser resp. das Ammoniakwasser des Vorlaufs direkt mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt und bis zur Krystallisation der Salze eingedampft. Hierdurch entsteht nämlich ein sehr unreines theeriges Salz, welches schwer weiter zu reinigen und nur als Dünger verwendbar ist.

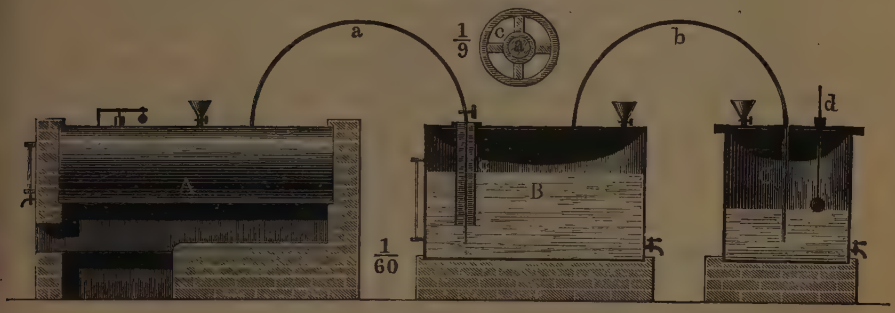
[1]) 1 cbm Gaswasser liefert durchschnittlich 50 kg trocknes schwefelsaures Ammoniak, so dass zur Herstellung von 100 kg dieses Salzes 20 hl = 40 Centner Gaswasser erforderlich sind.

Gewöhnlich destillirt man vielmehr das Gaswasser, und zwar zur Zerlegung der Salze gewöhnlich unter Zusatz von Kalk, und leitet das Ammoniakgas entweder zur Bereitung von Salmiakgeist in Wasser oder zur Darstellung von Salzen in Schwefelsäure oder Salzsäure.

Bei dieser Destillation wird das Ammoniak gewöhnlich gleichzeitig zur Befreiung von theerigen Beimengungen durch Paraffinöl filtrirt.

Ein ganz einfacher Apparat zur Darstellung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen aus Gaswasser ist Fig. 11 abgebildet.

Fig. 11.



Apparat zur Destillation von Gaswasser.

A Destillirkessel. — *B* Vorwärmer. — *C* Vorlage, mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gefüllt. — *a*, *b* Leitungsröhren. — *c* Sicherheitsrohr. — *d* Schwimmer, um die Volumzunahme der Flüssigkeit in *C* anzuzeigen.

Derselbe besteht aus einem Dampfkessel mit Sicherheitsventil und Wasserstandsröhren, in welchem das Ammoniakwasser unter Zusatz von Kalk destillirt wird. Die entweichenden Dämpfe gelangen in einen ebenfalls mit Gaswasser gefüllten Vorwärmer (*B*, Fig. 11) und treiben das darin befindliche Ammoniakgas aus, welches in Wasser oder Säure aufgefangen wird. Soll schwefelsaures Salz dargestellt werden, so nimmt man Schwefelsäure von 50 bis 60°, krückt die ausgeschiedenen Krystalle heraus und lässt sie nach Ablaufen der Mutterlauge trocknen.

Um Brennmaterial zu ersparen und koncentrirte Lösungen zu erzeugen, sind die Destillirapparate heute meistens nach dem Princip der Spiritusdestillationsapparate oder der Rektifikationsapparate für niedrig siedende Theerkohlenwasserstoffe eingerichtet, wobei die Wasserdämpfe theilweise kondensirt werden und in den Destillirkessel zurückfliessen, während nur das stärkste Ammoniak, weil am flüchtigsten, in den eigentlichen Kühlapparat gelangt. Dergleichen

Apparate[1]), von denen einige auch kontinuirlichen Betrieb gestatten, sind von Mallet, Solvay, Margueritte, Grüneberg, Hirzel u. A. konstruirt und patentirt[2]) worden.

Für unsere Zwecke genügt es, einen dieser Apparate[3]), welcher in der Technik bereits ausgedehnte Anwendung findet, genauer zu beschreiben. Es ist der von H. Grüneberg konstruirte kontinuirlich arbeitende Ammoniakdestillationsapparat, welcher bereits in ca. 60 Exemplaren ausgeführt und in Deutschland, Frankreich, Italien, Holland, Belgien, Oesterreich, Ungarn und Russland in Thätigkeit ist und zwar sowohl in Gasanstalten als auch in Kokereien.

Die Vortheile dieses Apparates liegen besonders darin, dass er einen geringen Raum beansprucht und dass ein Verbrennen des Kessels durch Kalkansätze nicht vorkommt, weil die Kalkniederschläge nicht in den Bereich der von dem Feuer berührten Flächen kommen. Ferner lassen sich die erhaltenen Kalkniederschläge entfernen, und sind mechanische Rührvorrichtungen bei dem Apparate nicht erforderlich. Schliesslich ist zu bemerken, dass die Verarbeitung des Gaswassers in diesem Apparate kontinuirlich geschieht. Das rohe Ammoniakwasser fliesst kontinuirlich aus einem höher stehenden Bassin in den Apparat und tritt, nachdem es auf $^1/_2$ pro mille Ammoniak erschöpft ist, wieder aus.

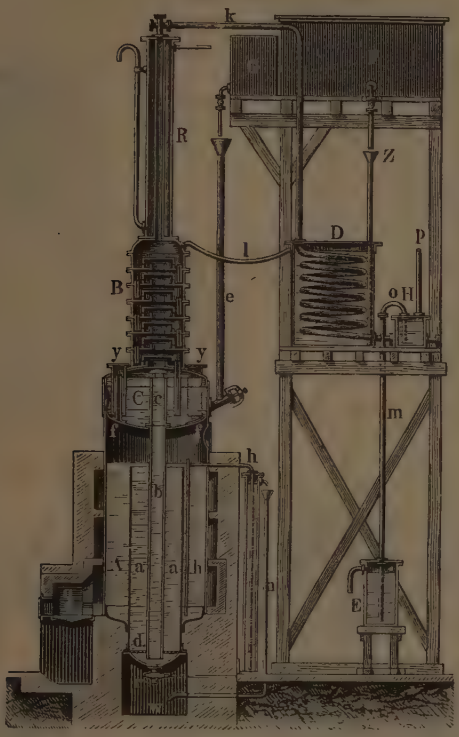
Der Grüneberg'sche Apparat[4]) kann sowohl zur Darstellung von koncentrirtem Ammoniakwasser als auch von schwefelsaurem Ammoniak dienen; der für den ersteren Zweck bestimmte Apparat ist Fig. 12 (a. f. S.), der für das Ammoniumsulfat Fig. 13 (a. S. 75), abgebildet.

---

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung der in der Technik gebräuchlichsten Apparate zur Destillation von Gaswasser findet sich in Lunge's Industrie der Steinkohlentheerdestillation (Braunschweig 1882). Ebendaselbst finden sich unter Anderem auch Abbildungen der Apparate von Elvers und Müller-Pack, Solvay, Mallet, Coffey und Grüneberg; vergl. ferner Lunge, Handbuch der Sodaindustrie. — [2]) H. Grüneberg, D. R.-P. 351 vom 13. Juli 1877 ab; D. R.-P. 5255 vom 21. Mai 1878 ab und die Zusatzpatente 9392, 15 446 und 18 852. — Ernest Solvay, D. R.-P. 1733 vom 27. November 1877 ab. — Société anonyme des produits chimiques du sud-ouest in Paris, D. R.-P. 13 429 vom 3. August 1880 ab. — Georg Wunder, D. R.-P. 17 411 vom 14. Juni 1881 ab. — C. H. Schneider, D. R.-P. 21 252 vom 31. Mai 1882 ab. — Jacob Gareis, D. R.-P. 21 707 vom 17. Februar 1882 ab. — Dr. A. Feldmann, D. R.-P. 21 708 vom 12. März 1882 ab. Vergl. ferner A. Hegener, D. R.-P. 11 669 vom 11. März 1880 ab. — [3]) Ausser dem Apparate von Grüneberg hat die grösste Ausbreitung, namentlich in Belgien, Solvay's horizontaler Apparat. Derselbe erfordert verhältnissmässig grosse Grundflächen. — [4]) D. R.-P. 5255 vom 21. Mai 1878 ab und die oben genannten Zusätze, besonders P. R. 15 446.

Beide Apparate bestehen in ihren wesentlichen Theilen aus einem von aussen geheizten Kessel (*A*, Fig. 12 und Fig. 13) mit einem inneren nach unten hervorragenden Kesselrohr (*a a*), einer Kolonne (*B*) und dem zwischen Kolonne und Kessel eingeschalteten Kalkgefässe (*C*). Das zu destillirende Ammoniakwasser fliesst aus einem höher stehenden Reservoir (*F*) in die Kolonne, wobei es durch die aus dem unteren Kessel aufsteigenden Ammoniak- und Wasserdämpfe erwärmt und dadurch zum grössten Theil von dem in ihm enthaltenen flüchtigen Ammoniak befreit wird. Das nunmehr noch die nicht flüchtigen Ammoniakverbindungen enthaltende Wasser gelangt aus der Kolonne in das Kalkgefäss *C*, in welches aus einem Reservoir *G* durch das Rohr *e* zeitweise Kalkmilch zugeführt wird, behufs Zersetzung der nicht flüchtigen Ammoniakverbindungen. Die Vermischung der Kalkmilch mit dem Ammoniakwasser wird durch die Dämpfe aus dem Kessel bewirkt, welche durch die Rohre *f f* aufsteigen; dieselben sind an ihrem unteren Ende geschlossen und mit seitlichen Sieblöchern versehen, durch welche die Dämpfe in feinen Strahlen die Flüssigkeit durchströmen und somit eine innige Mischung des Kalkes mit dem Ammoniakwasser ermöglichen. Das derart im Kalkgefäss zerlegte und nunmehr nur noch flüchtiges Ammoniak enthaltende Wasser fliesst in dem Maasse, in welchem es aus der Kolonne zutritt, aus dem Kalkgefässe durch das Ueberfallrohr *c* und *b* in das Kesselrohr *a a* und setzt unterhalb des Siebbodens *d* die mitgeführten Kalktheile ab. Da der untere Theil des Kesselrohres *a a* nicht mit dem Feuer der Kesselheizung in Berührung kommt, kann ein Anbrennen des Kalkes nicht stattfinden. Vom Boden des Kesselrohres *a* steigt das Wasser in die Höhe und fliesst in den Kessel *A* über, welcher durch die ihn umziehenden Feuerzüge erwärmt wird. Die Strömung des Wassers geht in diesem Kessel nach unten, entgegen der Richtung der Heizgase, und findet hier die Austreibung des in der Flüssigkeit noch enthaltenen Ammoniaks statt, welches

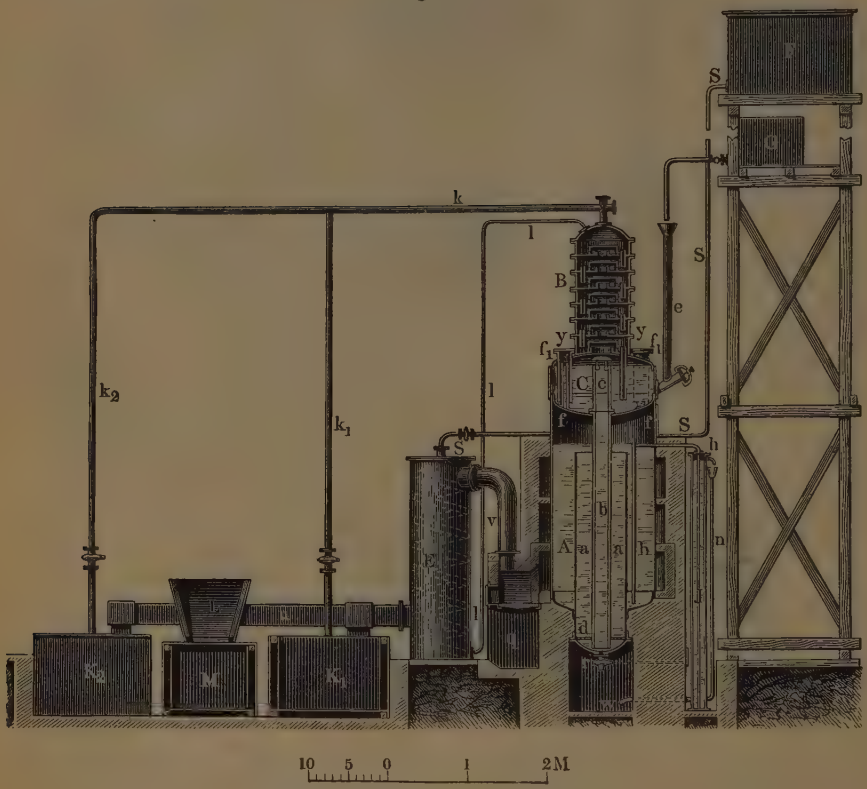
Fig. 12.



Grüneberg's Apparat zur Darstellung von koncentrirtem Ammoniak.

mit den in *a* entwickelten Wasserdämpfen durch die Rohre *f f* in das Kalkgefäss und die Kolonne tritt. Das gesammte entwickelte Ammoniak aus Kessel, Kalkgefäss und Kolonne, in Gemeinschaft mit einem Antheil von Wasserdämpfen, wird aus dem oberen Theile der Kolonne durch das Rohr *k* abgeführt. Das vom Ammoniak befreite Wasser fliesst vom Boden des Kessels *a* durch das Rohr *h* und das als Wasserverschluss dienende Gefäss *J* ab und wird durch das Rohr *n* in den Abflusskanal *w* geführt. Ein Hahn *r* am

Fig. 13.



Grüneberg's Apparat zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak.

Kesselrohr *a a*, Hähne am Kessel *A* und am Kalkgefässe *C* erlauben deren Inhalt, wenn nöthig, zu entleeren und Mannlöcher gestatten die Reinigung der Gefässe.

Die ferneren Anordnungen zur Führung der Ammoniakdämpfe sind verschieden, je nachdem der Apparat zur Darstellung von koncentrirtem Ammoniakwasser oder von schwefelsaurem Ammoniak benutzt werden soll.

Zur Darstellung von koncentrirtem Ammoniakwasser (Apparat Fig. 12) werden die Ammoniak- und Wasserdämpfe durch das Rohr *k* am Kopfe

der Kolonne *B* in eine Schlange *D* geführt. Die Schlange befindet sich in einem geschlossenen Behälter, in welchen aus dem Reservoir *F* die zu destillirende ammoniakalische Flüssigkeit kontinuirlich zufliesst. Einestheils wird dieses Wasser durch die Dämpfe in der Schlange erwärmt und fliesst so vorgewärmt durch das Rohr *l* oben in die Kolonne *B* ein, anderntheils werden die Ammoniak- und Wasserdämpfe, welche die Schlange passiren, durch das kalte Ammoniakwasser im Behälter kondensirt und gelangen als koncentrirtes Ammoniakwasser durch das Rohr *m* in die Vorlage *E*, aus der sie abgeführt werden. Die nicht kondensirbaren Gase, welche sich neben den Ammoniakdämpfen aus dem verarbeiteten Ammoniakwasser entwickelt haben, gehen durch das Zweigrohr *o* in das Gefäss *H*, welches den Wasserverschluss bildet und aus diesem Gefässe durch das Rohr *p* ins Freie oder in die Feuerung.

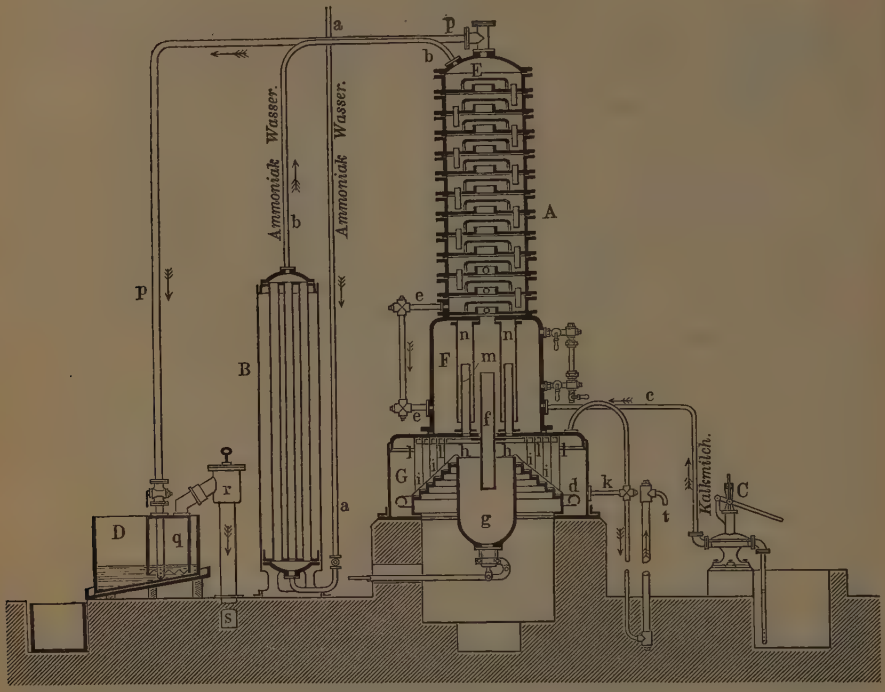
Für schwefelsaures Ammoniak (Apparat Fig. 13) werden die Dämpfe aus der Kolonne *B* durch die Rohre k_1 und k_2 in die Gefässe K_1 resp. K_2 geführt, welche Schwefelsäure enthalten. Diese beiden Gefässe sind abwechselnd in Benutzung, so dass das eine sich im Betriebe befindet, während das andere von den Zuführungsröhren der Ammoniakdämpfe und auch von dem Rohre *u* abgeschlossen ist, so dass es von dem darin gebildeten schwefelsauren Ammoniak entleert werden kann. In dem in Benutzung befindlichen Gefässe findet die Verbindung des zuströmenden Ammoniaks mit der Schwefelsäure statt, und zwar unter so starker Wärmeentwickelung, dass sämmtliches überschüssige Wasser in Dampfform entweicht. Diese Wasserdämpfe gehen vermischt mit den nicht kondensirbaren Gasen und empyreumatischen Oelen, die aus der verarbeiteten ammoniakalischen Flüssigkeit herrühren, durch das Abzugsrohr *u* in das Gefäss *E*, und nachdem sie letzteres in seiner ganzen Höhe durchzogen haben, durch das Rohr *v* über die Feuerung des Kessels *A*, wo die übelriechenden Gase verbrennen. In dem Gefässe *E* befindet sich eine Schlange, durch welche das aus dem Reservoir *F* mittelst des Rohres *S S* abfliessende und zu verarbeitende Ammoniakwasser strömt und hier vorgewärmt wird, bevor es durch das Rohr *l l* in die Kolonne eintritt. Das in dem Kasten k_1 und k_2 producirte schwefelsaure Ammoniak wird in den Abtropfkasten *L* übergeschöpft. Die anhängende Mutterlauge fliesst in den Behälter *M* ab, während das nun fertige schwefelsaure Ammoniak zu weiterer Abtrocknung auf geneigte Ebenen geworfen wird.

Fig. 14 (a. f. S.) stellt einen von Grüneberg und Blum konstruirten Apparat für Dampfbetrieb dar und zwar in Verbindung mit denjenigen Apparaten, welche zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak dienen.

A Destillirapparat. — *B* Vorwärmer. — *C* Kalkpumpe. — *D* Sättigungskasten. — Der Apparat besteht aus drei Abtheilungen. Die obere Kolonne *E* dient zur Austreibung des flüchtigen Ammoniaks, der Kalkkessel *F*, in welchem mittelst der Kalkpumpe *C* durch das Rohr *e* Kalk eingepumpt wird, dient zur Austreibung des gebundenen Ammoniaks und der Kochkessel *G*, in welchen durch die Dampfschlange *d* Dampf eingeführt wird, dient zum Kochen und zum vollständigen Abtreiben der letzten Spuren von Ammoniak. Demgemäss gelangt das Wasser durch das Rohr *b* von Kolonne zu Kolonne nach der untersten Kolonne und von da durch das Rohr *e* nach dem Kalkkessel *F* und von da durch das Rohr *f* nach dem Schlammsack *g*, in welchem die Kalkrückstände abgesetzt werden. Aus diesem läuft das Wasser

bei *h h* über und auf die Treppenkolonne *i* nach abwärts bis es, abgetrieben, durch das Rohr *k* nach dem Abfluss *t* gelangt. Der Dampf macht den entgegengesetzten Weg. Er steigt durch die koncentrischen Ringe *l* an der Treppenkolonne auf, geht durch die Röhren *m* und durchstreicht, durch die Schutzröhren *n* geführt, die mit Kalkmilch versetzte Flüssigkeit im Kalkkessel *F* nach abwärts, Wasser- und Ammoniakdämpfe gehen dann vereint

Fig. 14.



Grüneberg-Blum'scher Apparat für Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser.

durch *o* von Kolonne zu Kolonne aufwärts und verlassen den Apparat durch das Rohr *p*, welches in den mit Schwefelsäure gefüllten Sättigungskasten mündet. Die aus dem Sättigungskasten aufsteigenden übelriechenden Gase treten unter der Glocke *q* durch das Rohr *r* aus und gelangen durch den Kanal *S* nach dem Vorwärmer, in welchem sie das zutretende Ammoniakwasser vorwärmen, dann unter eine benachbarte Feuerung geführt und verbrannt werden.

Ammoniakpräparate des Handels.

Salmiakgeist. Der im Handel vorkommende Salmiakgeist besitzt gewöhnlich einen Gehalt von 24 Proc. Ammoniak (= 0,9133 specif. Gew.). Der reine Salmiakgeist muss farblos sein und darf beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Das käufliche Ammoniak enthält oft Beimengungen von Theerbestandtheilen, namentlich von organischen Basen. Um auf die letzteren zu prüfen, versetzt man einige Kubikcentimeter farblose, mit $^1/_4$ Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure nach und nach mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von Theerbasen (Anilin) eine johannisbeerrothe Färbung annimmt. Ein Gehalt an Kohlensäure wird durch Zusatz von Kalk- oder Barytwasser (Trübung), das Vorhandensein von Kalk durch Oxalsäure, von Schwefelsäure, Salzsäure, Kupfer, Blei oder Eisen durch die gewöhnlichen Reaktionen mit Chlorbaryum, Silbernitrat, Schwefelwasserstoff etc. nachgewiesen. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit darf weder Färbung noch Geruch zeigen, noch Chamäleonlösung entfärben.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Lösungen, Salzen etc. geschieht nach den bekannten gewichts- und maassanalytischen Methoden. Für gewöhnliche Zwecke genügt die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe eines Aräometers.

Salmiakgeist von 16° B. wird bezeichnet als Simplex; von 22° B. als Duplex; 24° B. als Handelswaare; 26 bis 28° B. als Eismaschinensalmiakgeist.

Ammoniaksalze. Zu der Gewinnung des salzsauren oder schwefelsauren Ammoniaks leitet man das mehr oder weniger gereinigte Ammoniakgas in die Säuren ein, welche sich in ausgebleiten Kästen oder Bottichen von Holz oder Steinkästen aus Granit oder Sandstein befinden. Diese Kästen oder Bottiche sind mit Deckeln verschlossen, aus denen ein Abzugsrohr die nicht absorbirten Gase in die Feuerung von Kesseln oder den Schornstein führt.

Salmiak. Zur Darstellung von Salmiak wird koncentrirte Salzsäure vorgeschlagen und die erhaltene Lösung eingedampft. Gewöhnlicher neutralisirt man, um Salmiak zu erhalten, Salzsäure mit freiem oder kohlensaurem Ammoniak und dampft ab oder setzt schwefelsaures Ammoniak mit Kochsalz um. Der Salmiak

wird als Krystallpulver, in Hutform oder sublimirt in Schalenform in den Handel gebracht. Bei der Krystallisation wird gerührt, um kleinere und damit reinere Krystalle zu erhalten. In Hutform wird er dadurch gewonnen, dass man eine siedend gesättigte Salmiaklösung mit durch Umkrystallisiren gereinigtem Salmiak anrührt und den entstandenen dicken Brei in Zuckerformen aus Steinzeug oder glasirtem Eisen stampft, nach dem Abtropfen der Lauge aus der Form entfernt und trocknet. Die Sublimation des Salmiaks wird in gusseisernen flachen Kesseln von 2 bis 3 m Durchmesser, steinernen Töpfen oder Glaskolben, welche reihenweise in einem Sandbade erhitzt werden, vorgenommen.

Der Gehalt des chemisch reinen salzsauren Ammoniaks (Salmiak) (NH_4Cl) an Ammoniakgas (NH_3) beträgt 34,34 Proc.; das rohe Salz enthält ca. 32 Proc. NH_3.

Schwefelsaures Ammoniak. Zur Absorption des Ammoniakgases dient eine Schwefelsäure von 50 bis 60° B. Das Salz scheidet sich bei der Operation grösstentheils aus. Man krückt es heraus, lässt es abtropfen und trocknet es. Unreines Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das reine Ammoniumsulfat: $(NH_4)_2SO_4$, enthält 25,77 Proc. NH_3 = 21,22 Proc. N. Von dem rohen Salz verlangt man mindestens einen Gehalt von 23 Proc. NH_3 = 19 Proc. N. Das schwefelsaure Ammoniak dient vorzugsweise als Düngemittel.

In Deutschland wurden 1883 pp. 28 000 t schwefelsaures Ammoniak — besonders aus England — eingeführt. Die Produktion in Deutschland mag ungefähr 7500 t betragen. Aus den Kokereien sind bereits etwa 2000 t gewonnen. In England sollen jährlich 60 000 t producirt werden.

Kohlensaures Ammoniak. Zur Darstellung des kohlensauren Ammoniaks (Hirschhornsalz) wird ein Gemenge von Salmiak oder besser von schwefelsaurem Ammoniak (4 Thle.) mit Holzkohle (1 Thl.) und Kreide (4 Thle.) in denselben Apparaten sublimirt, welche zur Sublimation des Salmiaks dienen. Oder man leitet Ammoniak mit Kohlensäure in Kondensationskammern zusammen. Das käufliche Salz ist der Formel $NH_4.HCO_3 + CO(NH_2)(NH_4O)$ gemäss zusammengesetzt, ist also ein Gemenge von saurem kohlensaurem Ammoniak mit karbaminsaurem Ammoniak.

Prüfung des kohlensauren Ammoniaks. Das kohlensaure Ammoniak, welches zu der Darstellung einiger Farbstoffe verwendet wird, darf bei der Sublimation keinen Rückstand lassen und muss frei von Schwefelsäure und Salzsäure sein. Der Ammoniakgehalt ist durch Titriren mit Normalschwefelsäure zu bestimmen.

Verwendung der Theeröle als Lösungsmittel.

Die Theeröle besitzen ein grosses Lösungsvermögen für Fette, Harze, Asphalt etc. und finden daher eine ausgedehnte Anwendung in der Fleckenreinigung, der Firniss- und Lackfabrikation und verwandten Industriezweigen.

Bei der Fleckenreinigung handelt es sich darum, fettige und harzige Substanzen und die an diesen haftenden Staub- und Schmutztheile von den zu reinigenden Gegenständen, besonders Zeugen, zu entfernen. Man verwendet bei dieser sogenannten Kunst- oder chemisch trocknen Wäsche von den Theerölen die niedrig siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, Benzol und Toluol, welche eben wegen ihres niedrigen Siedepunktes schnell aus den gewaschenen Zeugen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampfen und behufs Wiedergewinnung durch eine einfache Destillation von den Verunreinigungen, welche sie aus den Zeugen aufnehmen, getrennt werden können.

Auch in der Theerindustrie selbst macht man von dem Lösungsvermögen der Theeröle Gebrauch und benutzt die mittleren Oele, welche besonders Xylole, Mesitylen und Pseudokumol enthalten, als Reinigungsmittel für Anthracen.

In beiden Fällen werden Verunreinigungen durch die Theeröle entfernt und letztere nach der Reinigung wiedergewonnen. Gleichsam in umgekehrter Art verwendet man die Theeröle bei der Darstellung von Firnissen und Lacken [1]), indem man in denselben Harze, Kautschuk, Asphalt etc. auflöst und diese Lösungen verdunsten lässt, wobei das Gelöste als ein glänzender, mehr oder weniger starker Ueberzug zurückbleibt.

Man benutzt zur Bereitung derartiger Lösungen je nach dem Zwecke Theeröle von verschiedenem Siedepunkte und grösserer oder geringerer Reinheit. Als Auflösungsnaphta (Solvent naphta) wird ein bis ca. 160° siedendes Gemisch von Xylolen und Kumolen bezeichnet, welches von Fabrikanten wasserdichter Zeuge zum Auflösen von Kautschuk angewendet wird.

---

[1]) E. Andres, Die Fabrikation der Lacke, Firnisse etc.; G. Thenius, Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers.

Benutzung des Steinkohlentheers und Steinkohlenpechs zur Herstellung von Dachpappe, Lacken, Fussböden und Röhren.

Der Steinkohlentheer wird schon seit langer Zeit zum Konserviren von Baumaterialien und Metallen benutzt. Namentlich in Deutschland bedient man sich desselben schon seit vielen Jahren zur Darstellung der sogenannten Dachpappe. Die Verdunstung der im Steinkohlentheer enthaltenen flüchtigen Bestandtheile ist jedoch eine sehr unregelmässige. Sobald nämlich ein Theil der flüssigen, leichter flüchtigen Körper verdampft ist, beginnen sich feste Substanzen, besonders Naphtalin, in Krystallen abzuscheiden, welche bei ihrer späteren Verflüchtigung Sprünge und Hohlräume zurücklassen. Der mit dem rohen Theer erhaltene Anstrich hat daher ein unregelmässiges, mattes Ansehen und kann für feinere Arbeiten nicht verwendet werden. Auch kann er dem Zweck, den angestrichenen Gegenstand gegen atmosphärische Einflüsse oder gegen Säuren zu schützen, wegen der in ihm vorhandenen Risse nicht genügen, weil durch die letzteren Feuchtigkeit, Luft und bei Holz sogar Insekten eindringen können. Man zieht es daher vor, an Stelle des rohen Theers zur Bereitung derartiger schützender Ueberzüge Auflösungen von naphtalinfreiem Steinkohlenpech in weniger werthvollen naphtalinfreien Theerölen, sogenannten präparirten Theer (S. 87) anzuwenden.

Die Herstellung der Dachpappe [1]) ist sehr einfach und geschieht in der Art, dass man Tafeln von Pappe oder Filz in Theer kocht oder kontinuirlich durch erhitzten Theer frei hindurchzieht und den Ueberschuss durch heisse Walzen auspresst.

In ähnlicher Art geschieht die Bereitung des Asphaltpapiers aus Steinkohlenpech, als Surrogat des Wachspapiers und der von Jaloureau erfundenen Asphaltröhren. Zur Darstellung des ersteren lässt man gewöhnliches Packpapier über einen erwärmten Tambour gleiten, auf welchem eine Abstreichvorrichtung angebracht ist. Vor diese fliesst geschmolzenes Pech, welches das Papier überzieht, worauf das letztere noch über einige Walzen läuft und dann auf einer letzten Rolle aufgewickelt wird. Man macht auf ähnliche Weise auch das sogenannte Doppelpapier, bei welchem eine dünne Schicht Pech zwischen zwei Schichten Papier liegt. Dieses Papier dient zum

---

[1]) E. Luhmann, Die Fabrikation der Dachpappe etc. (A. Hartleben.)

Bekleben feuchter Wände. Die Asphaltröhren werden dadurch dargestellt, dass 2,5 m breites endloses Papier aus Hanf durch geschmolzenen Asphalt gezogen und dann auf einer Rolle aufgewickelt wird. Diese Röhren halten bei einer Wandstärke von kaum $1^1/_2$ cm 15 Atmosphären Druck aus; sie sind ferner sehr widerstandsfähig gegen Frost, Erschütterung und Einflüsse der Feuchtigkeit. Chameroy in Paris fertigt Asphaltröhren an, welche in ihrem Inneren einen Kern von schwachem Eisenblech oder Stahlblech besitzen und äusserlich mit einer Schicht Kieselsteinchen bedeckt sind, welche der Masse in warmem Zustande eingedrückt resp. eingewalzt werden. Diese Röhren besitzen eine Widerstandsfähigkeit von 12 bis 20 Atmosphären und sollen für Wasserleitungen vorzüglich geeignet sein.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Steinkohlentheerpech zur Herstellung von Fussböden in Badebassins, Betonpflaster, Trottoirs etc. als theilweiser oder vollständiger Ersatz des im Todten Meere in Palästina und auf Trinidad gefundenen natürlichen Asphalts (Judenpechs). Es wird daher auch als Steinkohlentheerasphalt oder Steinkohlenmineraltheer bezeichnet. Für die Darstellung von Pflastermaterialien mit Steinkohlentheerasphalt sind zahlreiche Vorschriften angegeben und viele Patente genommen, welche alle schliesslich darauf hinauslaufen, dass der geschmolzene Asphalt oder an dessen Stelle auch öfters zum Kochen erhitzter Steinkohlentheer mit einem feinpulverigen, unschmelzbaren Körper, meist anorganischer Natur, als Cement, Kalkstein oder Sand versetzt und so lange durchgerührt wird, bis die Masse gleichmässig geworden ist. Oefters wird noch Harzöl hinzugefügt, um dem Gemisch grössere Zähigkeit zu ertheilen. Das Steinkohlenpech widersteht dem Einfluss der Jahreszeiten viel weniger gut als der natürliche Asphalt, indem es im Sommer sehr leicht weich wird und im Winter Risse bekommt.

Eine nicht unbedeutende Rolle spielt ferner der Theerasphalt in der Lackfabrikation. Beim Versetzen von in Eisenkesseln geschmolzenem Pech mit Theerölen erhält man schwarze Firnisse, welche zum Lackiren von Eisen (Eisenlack), um dasselbe gegen Rost zu schützen, ferner zum Anstrich von Holzwerk sehr geeignet sind. Die aus leichten Oelen hergestellten Eisenlacke liefern einen dünneren Ueberzug und eignen sich mehr für feinere Metallarbeiten als die mit schweren Oelen bereiteten. Zum Lackiren von feineren Holzwaaren und Leder sind jedoch die einfachen Lösungen von Steinkohlentheerasphalt in Theerölen ungeeignet, weil der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende schwarze, glänzende Ueberzug zu spröde ist. Der Kohlentheerasphalt wird daher mit Harzen, Wachs etc. vermischt.

Eiserne Gegenstände werden häufig gegen Rost durch einen Ueberzug von heissem Steinkohlentheer geschützt. Letzterer wird auch bisweilen festgebrannt.

Auch zur Darstellung von Druckerschwärze aus Steinkohlentheer, Anthracenöl oder Asphalt sind Vorschriften [1]) angegeben worden.

Imprägnation des Holzes mit Theerölen.

Die schweren Steinkohlentheeröle (auch Steinkohlenkreosot genannt) bilden nach dem Pech die Hauptmenge der bei der Destillation des Steinkohlentheers entstehenden Produkte und können sich daher bei einigermaassen grossem Betriebe in sehr beträchtlichen Quantitäten ansammeln.

Diese Oele sind reich an Phenolen und enthalten gewöhnlich beträchtliche Mengen von Naphtalin und dessen Homologen. Aus diesem Grunde sind sie zu der Imprägnation von Hölzern, namentlich von Eisenbahnschwellen, Telegraphenständern, Balken für Wasserbauten etc., welche der Feuchtigkeit und den Angriffen von Insekten ausgesetzt sind, in hohem Grade geeignet und finden zu diesem Zwecke eine ausgedehnte Verwendung.

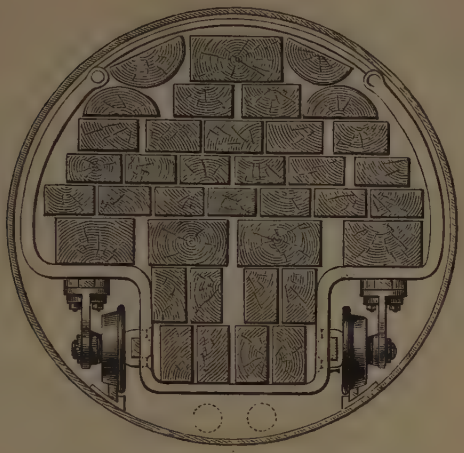
Die Anwendung des Theeröls zum Imprägniren von Hölzern wurde 1838 von Bethell patentirt. In Deutschland wurde das Verfahren 1849 eingeführt. Es ist früher schon hervorgehoben worden, dass die Theerindustrie mit der Destillation des Theers zum Zweck der Isolirung dieser Oele den Anfang nahm.

Das Imprägniren der Hölzer mit den Schwerölen geschieht nach der von Burnett 1838 für das Imprägniren mit Chlorzinklauge angegebenen Methode [2]). Zu diesem Behufe wird das zu imprägnirende Holz in einem Trockenofen allmählich bis auf 130° erwärmt und so lange getrocknet, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, dann auf Schienenwagen in starke schmiedeeiserne Cylinder (Fig. 15), von 10 m Länge und 2 m Breite, eingeführt. Nachdem die Cylinder durch einen Deckel fest verschlossen sind, wird die Luft aus denselben und somit auch aus den Hölzern ausgepumpt. Ist letzteres genügend (ca. 55 mm Ba) erfolgt, so lässt man die bis auf etwa 50° erwärmten Theeröle eintreten. Dieselben dringen in die Poren des Holzes ein und werden später noch durch den

[1]) Vergl. z. B. die erloschenen Patente von H. Günther, D. R.-P. 9566 und Zusätze D. R.-P. 11 930 und 16 905; ferner von Wilhelm und Rohnstadt, D. R.-P. 12 282 und Zusatz. — [2]) R. Gayer, Die Forstbenutzung; A. Meyer, Chemische Technologie des Holzes; Braunschweig (Fr. Vieweg u. Sohn).

Druck einer Pumpe (10 Atmosph.) weiter hineingepresst. Hierdurch wird das Oel etwa 1,25 cm tief in das Holz getrieben, was für die

Fig. 15.



Präparirkessel für Imprägnirung von Hölzern.

meisten Zwecke hinreichend ist. Eine Eisenbahnschwelle nimmt ca. 18 kg Oel auf.

Anwendung des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile zu Beleuchtungszwecken.

Wie es in der Natur der Sache liegt, verbietet sich eine kontinuirliche Beleuchtung mit Steinkohlentheer von selbst, nur in bestimmten Fällen, namentlich für Signale und Illuminationen (Theertonnen, Fackeln), ist seine Anwendung am Platze.

Zur Zimmerbeleuchtung sind auch die Theeröle wegen ihres Gehaltes an sehr kohlenstoffreichen und daher mit stark russender Flamme brennenden Körpern nicht recht geeignet, wohl aber zur Erleuchtung von Werkstätten, öffentlichen Plätzen und Höfen, Messbuden etc., vorausgesetzt, dass sie in geeigneten Lampen verbrannt werden. Für die leichten Theeröle (Brennnaphta) ist eine solche Lampe von Holiday [1]), für die schweren Oele 1858 von Donny [2])

[1]) Dingl. **153**, 255; Lunge, Die Industrie der Steinkohlentheerdestillation S. 279; R. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe. Leipzig (1864) **5**, 562. — [2]) R. Wagner, ibid. S. 563.

und neuerdings (1879) von Hartmann und Lucke[1]) konstruirt worden. Die niedrig siedenden Theeröle dienen ausserdem zum Karburiren[2]) von Leuchtgas.

Verwendung des Steinkohlentheers und des Pechs zu Heizzwecken (Briquettefabrikation).

Es wurde bereits früher erwähnt, dass der Steinkohlentheer auch zum Heizen der Gasretorten Verwendung findet. Es verursachte anfänglich Schwierigkeiten, den Theer direkt unter den Retorten zu verbrennen, doch haben sich die dabei eintretenden Uebelstände durch geeignete Vorrichtungen[3]) beseitigen lassen. In Gasanstalten, welche heute auf eine Theerheizung der Retorten eingerichtet sind, hängt die Anwendung des Theers als Heizmaterial nur von den jedesmaligen Theerpreisen ab.

Eine viel ausgedehntere Verwendung als Heizmaterial und zur Darstellung von Heizmaterialien findet der Steinkohlentheer und in noch höherem Maasse das aus ihm gewonnene Weichpech und Hartpech in der Form, resp. bei der Bereitung einiger künstlichen Brennstoffe, welche als Briquettes[4]), Kohlenziegel, Péras, Patentfuel, Pariser Kohle etc. in den Handel kommen und sowohl im Hausgebrauche als auch zum Heizen von Dampfmaschinen auf Eisenbahnen und Schiffen Verwendung finden. Ein Hauptvortheil dieser Kohlensteine, welche in jeder beliebigen Grösse dargestellt werden können, ist ihre Handlichkeit, da sie das Zerkleinern ersparen.

Der Steinkohlentheer wurde zuerst von Ferrand und Marsais als Bindemittel zur Briquettefabrikation angewendet, und diese Anwendung am 30. Jan. 1832 in Frankreich patentirt. Marsais bediente sich dann 1842 des weichen Steinkohlentheerpechs und gründete in demselben Jahre seine erste Fabrik zu Bérard bei St. Etienne und 1846 eine zweite zu Givors für die *société des houillières de Saint-Etienne*. Fast gleichzeitig (1843) benutzte Wylam in England hartes Steinkohlentheerpech, welches dann auch seit 1854 in Frankreich bei der Briquettefabrikation Eingang fand. Die mit Pressen geformten Kohlensteine von Bérard und Givors kamen unter dem Namen Péras in den Handel. Die Pariser Kohle wurde von Popelin Ducarre in Paris erfunden.

---

[1]) D. R.-P. 9195 vom 9. August 1879. — [2]) Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur findet sich in Lunge's Industrie der Steinkohlentheerdestillation S. 278. — [3]) Vergl. Dingl. (1880) **236**, 44. — [4]) A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes mit Rücksicht auf die Verhältnisse in Rheinland und Westphalen. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1880; Jünemann, Die Briquetteindustrie etc. (Hartleben's Verlag).

Die Briquettefabrikation wird heute namentlich in Frankreich und Belgien in sehr ausgedehntem Maassstabe betrieben. Wie die folgende Zusammenstellung ergiebt, tritt sie in England und Deutschland trotz der für diese Industrie günstigen Verhältnisse noch sehr zurück.

Nach Habets gab es 1867 in Frankreich 31 Fabriken von Briquettes, Belgien besass 1878 deren 16, welche fast ausschliesslich Hartpech benutzten. England producirte in 7 Fabriken gegen 300 000 t Kohlensteine.

Einer Schätzung nach werden heute an Briquettes dargestellt in:

Frankreich (31 Fabr.)	1 000 000 t
Belgien (16 Fabr.)	500 000 t
England (7 Fabr.)	300 000 t
Oesterreich (5 Fabr.)	250 000 t
Deutschland (4 Fabr.)	200 000 t
Italien (3 Fabr.)	150 000 t
Spanien (3 Fabr.)	100 000 t
Russland (1 Fabr.) und Schweden (1 Fabr.)	100 000 t
	2 600 000 t

Das Rohmaterial für die Bereitung der Briquettes bildet fast ausschliesslich das Kohlenklein, welches als sonst geringwerthiger Abfall bei der bergmännischen Gewinnung der Stückkohle erhalten wird. Ausserdem benutzt man namentlich zur Darstellung der sogenannten Pariser Kohle auch Holzkohle, Sägespäne und andere brennbare Abfälle.

Das zerkleinerte und durch Windseparation oder Waschen mit Wasser von Gyps, Thon, Schwefelkies etc. befreite Kohlenklein wird entweder mit oder ohne Bindemittel zu Kohlenziegeln geformt. Die letztere Methode, welche durch kalte oder heisse Pressung oder Erhitzen in geschlossenen Formen ausgeführt wird, ist nur bei fetten Kohlen anwendbar.

Als Bindemittel dient Stärkekleister, Eiweiss, Dextrin, Wasserglas, Lehm, Sorel's Magnesiacement[1]) oder Steinkohlentheer, Weichpech und besonders Hartpech. Die ungeheuren Mengen, welche von dem letzteren Material gewonnen werden und in den Handel kommen, werden zum grössten Theil zur Bereitung von Kohlenziegeln verwendet.

An Stelle des Steinkohlentheers oder des Hartpechs bedient man sich heute auch des aus letzterem und Theerölen, aus denen die wichtigen Bestandtheile entfernt sind, dargestellten sogenannten wiederbelebten Asphaltes oder präparirten Theers. Dieses Produkt wird öfters schon bei der Theerdestillation selbst dargestellt, indem man den nach dem Abtreiben der Anthracenöle bleibenden

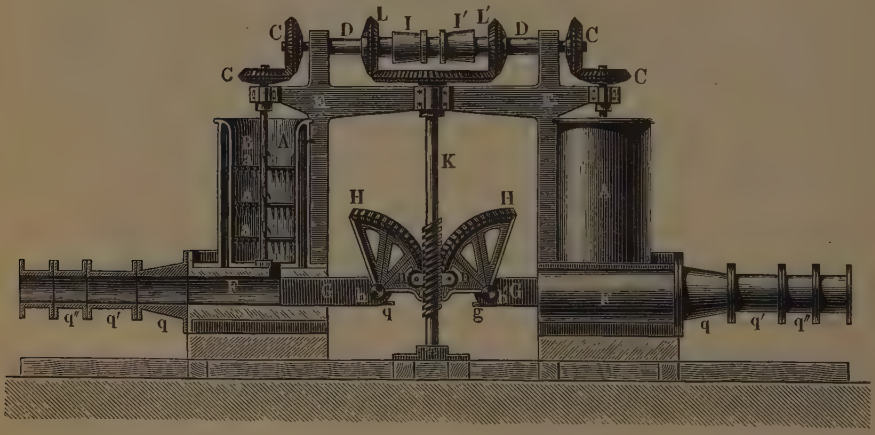
[1]) Gurlt, D. R.-P. 6730 vom 14. Februar 1879.

Rückstand in besondere mit Rührwelle versehene Apparate fliessen lässt, wo er in noch warmem Zustande mit schweren Oelen gemischt wird, um sich dann in offene Sammelbassins zu ergiessen. Gewöhnlich aber wird der wiederbelebte Asphalt aus Pech und Theer oder Theerölen in mit überhitztem Dampf geheizten stehenden Kesseln mit doppelter Wand unter Anwendung eines Schneckeneisens bereitet.

Das Kohlenklein wird mit den zuerst angeführten Bindemitteln kalt, mit Theer und Pech in der Hitze innig gemengt und durch Pressen in die verlangte Form gebracht. Von Hartpech rechnet man auf 100 Thle. Kohlenklein 8 bis 10 Proc.

Die in der Briquettefabrikation benutzten Pressmaschinen sind theils Tangentialpressen oder Stempelpressen (System Marzeline oder Middleton-Hanrez) oder auch kontinuirliche Pressen (System Evrard), in denen die Briquettes mit rundem oder viereckigem

Fig. 16.



Misch- und Pressmaschine für Briquettes.

A Mischcylinder mit Rührer *B a*, der durch *C D* getrieben wird. — *E* eisernes Gestell. — Der Mischcylinder kommunicirt mit der Form *F*. — *G* Presskolben, durch die Welle *K* und die Excentrik *H* horizontal hin- und hergeführt, treibt die aus *A* nach *F* gelangte Masse durch die Röhren *q*, *q'*, *q''*.

Querschnitt dargestellt werden. Man hält diejenigen Briquettes für die geeignetsten, welche einen viereckigen Querschnitt mit abgerundeten Ecken besitzen, deren Grundfläche 400 bis 500 qcm, deren Höhe 10 bis 12 cm beträgt und deren Gewicht 8 kg nicht überschreitet.

Zersetzung von Theerölen und Pech durch starke Hitze.

Man hat versucht, die schweren Oele und das Pech durch starke Hitze zu zersetzen, um daraus werthvollere Produkte darzustellen, und zwar aus den ersteren Leuchtgas und für die Farbenindustrie brauchbare Kohlenwasserstoffe, als Benzol, dessen Homologe, Naphtalin und Anthracen, aus dem Pech Anthracen und Koks. Die Resultate dieser Versuche sind jedoch nicht sehr günstig ausgefallen. Zur Oelgasbereitung bedient man sich weit vortheilhafter der Petroleumrückstände als der schweren Oele und vergast diese in eisernen zum Glühen erhitzten Retorten[1]). Die Gewinnung von Benzol etc. aus den Schwerölen oder Pech ist bisher nicht in der wünschenswerthen Weise gelungen und dürfte auch kaum etwas Brauchbares geben, weil sie im Grossen nicht gut ausführbar ist.

Russfabrikation.

Wenn wasserstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen einer unvollständigen Verbrennung unterworfen werden, so verbindet sich zunächst der Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff, während der Kohlenstoff in Gestalt feiner schwarzer Flocken, welche man als Russ bezeichnet, abgeschieden wird. Die Unveränderlichkeit dieses feinen Kohlenstaubes bei der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, des Wassers, der Säuren und Alkalien bedingt, dass der Russ in ungeheuren Massen dargestellt wird und sehr vielseitige Anwendung zur Bereitung von schwarzen Firnissen und Anstrichen, als Druckerschwärze, Tusche, Wichse etc., findet. Zu seiner Bereitung eignen sich besonders Materialien, welche schon einen möglichst hohen Gehalt an Kohlenstoff besitzen und wenig Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sowie Aschenbestandtheile enthalten, also besonders Terpentinöl, fette Oele, Harze und Theere oder die aus letzteren gewonnenen Oele und Pechsorten.

Die Russbereitung, welche früher aus Kienholz (Kienruss) betrieben wurde und in einigen Gegenden auch heute noch betrieben wird, ist eine sehr einfache Operation. Man zündet das zu verbrennende, in gusseisernen Schalen oder auf einem Herde befindliche Material, welches je nach seiner Natur noch vorher erhitzt wird oder nicht, an und leitet die mit feinen Kohlentheilchen beladenen Verbrennungsgase in grosse Kammern, in denen der Russ

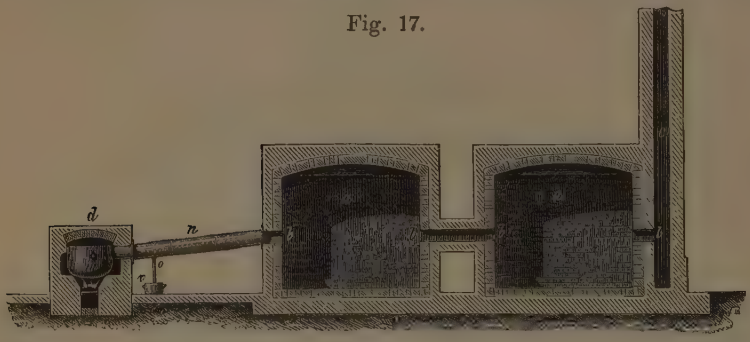
[1]) Vergl. S. 26, ferner Behrens, J. pr. Ch. (1873), N. F. 6, 279.

sich absetzt. Oele werden gewöhnlich in Lampen verbrannt (Lampenschwarz) oder durch Tropfen auf glühende eiserne Platten zersetzt.

Der Kondensationsraum besteht häufig nur aus einer Kammer von Holz oder Mauerwerk, deren Wände mit grobem Tuch oder Schaffellen bekleidet sind. In dieser Kammer kann ein Schirm von Eisenblech (Haube) auf und ab bewegt werden, welcher während der Verbrennung des in Russ umzuwandelnden Materials die Decke der Kammer bildet und nach der beendigten Operation herabgelassen wird, wobei er mit seinen scharfen Rändern den an den Wänden angesetzten Russ herunterkratzt.

Meistens aber bedient man sich an Stelle einer Kammer eines Systems von mehreren mit einander in Verbindung stehenden Kammern (Fig. 17), wobei gleichzeitig ein Sortiren des Russes stattfindet, da in den dem Feuer zunächst liegenden Kammern sich der

Fig. 17.



Russofen.

d Herd mit der gusseisernen Schale *m*. — *n* Blechrohr zum Kondensiren der flüssigen Produkte, die durch *o* nach der Vorlage *v* abfliessen. — *a a* Russkammer, durch Oeffnungen *b b* verbunden. — *c* Kamin.

schlechtere noch mit empyreumatischen Stoffen und Aschenbestandtheilen verunreinigte, in den entfernteren Kammern der feinste, besonders zu Druckerschwärze geeignete Russ absetzt.

In England bedient man sich zur Kondensation und gleichzeitigen Sortirung des Russes einer Reihe von Säcken aus grober Leinwand, die durch eiserne oder kupferne Röhren mit einander kommuniciren. Der in diesen Säcken sich absetzende Russ wird durch kupferne Kappen mit Klappen, welche am unteren Ende der Säcke angebracht sind, entfernt.

Da der frisch bereitete Russ sich zuweilen von selbst an der Luft entzündet, so muss man die Kammern jedesmal erkalten lassen, ehe man den Russ zusammenfegt.

Lampenruss [1]) wird auch häufig dadurch niedergeschlagen und gewonnen, dass man durch Wasser fortwährend gekühlte Metallscheiben über den mit Oel gespeisten brennenden Lampen rotiren lässt. Durch einen Schaber wird der gebildete Russ entfernt.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhält man aus 400 kg schwerem Oel gegen 20 kg feinsten Oelruss, 30 kg Nr. 2 und 20 kg Nr. 3 und Nr. 4; 500 kg Pech liefern ca. 200 kg Russ verschiedener Qualität.

Um den Russ von empyreumatischen Stoffen zu befreien, wird er in Eisenblechkapseln fest eingestampft, letztere mit einem gut schliessenden Deckel verschlossen und in gusseisernen Cylindern erhitzt. Der so ausgeglühte (kalcinirte, gebrannte) Russ dient besonders für Tuschefabrikation und lithographische Arbeiten.

Je feiner und sorgfältiger ein Russ von den Theerbestandtheilen befreit ist, desto grösser ist sein Färbevermögen. Man ermittelt dasselbe nach Runge [2]) auf folgende Weise. Man stellt eine Mischung von

1 Thl. des zu prüfenden Kienrusses,
2 Thln. Alkohol und
24 „ Gummiwasser aus 2 Thln. arabischem Gummi

dar, nimmt mit einem trockenen Pinsel von der Mischung heraus, wägt Pinsel und Farbe und bestreicht mit letzterer Schreibpapier, welches in Quadrate abgetheilt ist. Aus der Menge der verbrauchten Farbe und der Anzahl der geschwärzten Quadrate lässt sich das Färbevermögen der Russsorte bestimmen.

---

[1]) Vergl. z. B. die deutschen Reichspatente 9426 und Zusatz Nr. 13 691 von Thalwitzer. — [2]) Grundriss der Chemie (München 1846) 1, 65.

ZWEITER THEIL.

ZWISCHENPRODUKTE

UND

HÜLFSPRODUKTE.

Siebentes Kapitel.

Die Theorie der aromatischen Substanzen. — Allgemeine Charakteristik. — Uebergänge von Fettkörpern zu aromatischen Substanzen und umgekehrt. — Die Kekulé'sche Benzoltheorie. — Benzolformeln. — Isomerie der Benzolderivate. — Ortsbestimmung. — Konstitution der Homologen des Benzols. — Konstitution der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Benzolkernen. — Gesetzmässigkeiten, welche bei der Substitution aromatischer Substanzen stattfinden.

Die Theorie der aromatischen Substanzen.

Es ist bereits in der Einleitung dieses Werkes besonders hervorgehoben worden, dass diejenigen Substanzen, welche aus dem Steinkohlentheer behufs Darstellung von künstlichen Farbstoffen oder zu medicinischen Zwecken isolirt werden, den sogenannten aromatischen Verbindungen angehören. Auch die Halbfabrikate und Zwischenprodukte der Farbstoffe sowie letztere selbst sind Glieder der aromatischen Reihe. In Anbetracht dessen scheint es angezeigt zu sein, hier in kurzen Zügen diejenige Hypothese zu entwickeln, welche man über die Konstitution der aromatischen Substanzen aufgestellt hat, und zwar um so mehr angezeigt, als diese Hypothese in hervorragendem Maasse zu der Entwicklung der Industrie des Steinkohlentheers beigetragen hat.

Allgemeine Charakteristik.

Als aromatische Verbindungen bezeichnet man nach dem Vorgange A. Kekulé's diejenigen organischen Körper, welche sich von dem Kohlenwasserstoff Benzol: C_6H_6, in analoger Weise wie die Fettkörper oder aliphatischen Verbindungen von dem Grubengas: CH_4, ableiten lassen. Man spricht daher auch von Benzolderivaten oder von einer Benzolreihe. Substanzen, welche gleichzeitig beiden Reihen angehören, werden als fett-aro-

matische bezeichnet. Ihr einfachster Repräsentant ist der Kohlenwasserstoff Toluol: $C_7H_8 = C_6H_5 . CH_3$. Die fett-aromatischen Substanzen werden, weil sie den aromatischen Verbindungen homolog und als Abkömmlinge derselben zu betrachten sind, gewöhnlich zu den letzteren gerechnet und in den Lehrbüchern der organischen Chemie zusammen mit den Benzolderivaten abgehandelt.

In ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten zeigen die aromatischen Verbindungen wesentliche Unterschiede von den Fettkörpern. Zunächst enthalten sie, weil sie Abkömmlinge des Benzols sind oder wenigstens auf dasselbe zurückgeführt werden können, niemals weniger als sechs Atome Kohlenstoff. Die fett-aromatischen enthalten als Derivate des Toluols natürlich mindestens sieben Atome Kohlenstoff. Die Benzolderivate sind im Allgemeinen reicher an Kohlenstoff als die Körper der Grubengasreihe. Dieses gilt namentlich von einigen Kohlenwasserstoffen, die sich im Steinkohlentheer finden, unter anderen von dem Chrysen: $C_{18}H_{12}$ (94,72 Proc. C) oder dem Pyren: $C_{16}H_{10}$ (95,05 Proc. C). Dabei muss aber erwähnt werden, dass auch einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt besitzen; so z. B. das dem Benzol isomere Dipropargyl: C_6H_6 und das beiden polymere Acetylen: C_2H_2.

Der hohe Kohlenstoffgehalt trägt wahrscheinlich auch dazu bei, dass die aromatischen Körper sich gegen Hitze durch eine grössere Beständigkeit als die Substanzen der Fettreihe auszeichnen. Aus diesem Grunde ist der durch starke Hitze gebildete Steinkohlentheer auch besonders reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die verbreitete Annahme, dass die aromatischen Körper gegen Reagentien widerstandsfähiger seien als die Fettkörper, ist in dieser Allgemeinheit durchaus nicht aufrecht zu erhalten. Halogenderivate von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen ausser den Halogenatomen keine anderen Atome oder Gruppen an Stelle von Wasserstoff eingetreten sind, z. B. das Chlorbenzol: C_6H_5Cl, erweisen sich allerdings gegen Ammoniak, Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat sehr beständig und bleiben auch bei längerer Einwirkung dieser Reagentien unverändert, während entsprechende Substanzen der Sumpfgasreihe, z. B. das Chloräthyl: $C_2H_5 . Cl$, durch Einwirkung derselben Reagentien in Amine, resp. Alkohole oder Merkaptane übergehen.

Andererseits besitzen aber die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine sehr grosse Reaktionsfähigkeit und tauschen unter dem Einfluss verschiedener Reagentien, z. B. koncentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, leicht ihre Wasserstoffatome gegen andere Atome oder

Atomgruppen aus, während hingegen die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe sich gegen dieselben Reagentien ziemlich indifferent verhalten, und aus diesem Grunde ja auch als Paraffine bezeichnet werden.

Die fett-aromatischen Körper verhalten sich einerseits wie aromatische Verbindungen, andererseits wie Sumpfgasderivate. Während das dem Chlorbenzol analog konstituirte Chlortoluol: $C_6H_4Cl.CH_3$, dieselbe Beständigkeit gegen Reagentien wie das Chlorbenzol zeigt, erleidet das dem Chlortoluol isomere Chlorbenzyl: $C_6H_5.CH_2Cl$, analoge Veränderungen wie das Chloräthyl: C_2H_5Cl.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der beiden Körperklassen gegen energisch wirkende Oxydationsmittel, gegen starke Salpetersäure oder gegen intensive Behandlung mit Chlor.

Die Fettkörper zerfallen unter dem Einfluss dieser Reagentien in die einfachsten organischen Körper, in Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure oder die Chlorkohlenstoffe CCl_4 und C_2Cl_6. Aus den aromatischen Verbindungen werden in den meisten Fällen zunächst wieder einfachere Substanzen hervorgebracht, welche jedoch noch der aromatischen Reihe angehören und mindestens sechs Atome Kohlenstoff enthalten. Dazu gehören z. B. Benzochinon: $C_6H_4O_2$, Benzoësäure: $C_6H_5.CO_2H$, Pikrinsäure: $C_6H_2(NO_2)_3OH$, Styphninsäure: $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, Hexachlorbenzol u. s. w. Schliesslich werden aber auch diese Substanzen zerstört, und dann zerfällt das Molekül ebenfalls in die oben genannten einfachsten organischen Körper, in Ameisensäure, Kohlensäure oder Essigsäure, resp. die Körper CCl_4 und C_2Cl_6.

In Bezug auf die erschöpfende Chlorirung von aromatischen Substanzen sind diejenigen Versuche von Interesse, welche V. Merz und W. Weith[1]) in dieser Richtung angestellt haben. Dieselben arbeiteten mit Fünffachchlorantimon, welches sie in grossem Ueberschuss anwendeten und in geschlossenen Glasröhren auf eine Reihe von organischen Substanzen einwirken liessen. Wie schon erwähnt, wurden hierbei aus den Fettkörpern stets Vierfachchlorkohlenstoff oder Sechsfachchlorkohlenstoff erhalten. Die Abkömmlinge des Benzols und der Homologen desselben lieferten in den meisten Fällen Perchlorbenzol: C_6Cl_6. Aus Benzonitril wurde jedoch Perchlorbenzonitril erhalten. Diphenyl und einige Derivate desselben, z. B. Phenanthrenchinon oder p-Ditolyl, lieferten Perchlordiphenyl: $C_{12}Cl_{10}$, andere, z. B. Phenanthren, neben Chlorkohlenstoffen der Fettreihe Perchlorbenzol. Diphenylbenzol und Triphenylbenzol wurden durch erschöpfende Chlorirung in die Chlorkohlenstoffe $C_{18}Cl_{14}$ resp. $C_{24}Cl_{18}$

[1]) Ber. (1883) **16**, 2869.

umgewandelt. Aus Chrysen entstanden Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan. Pyren ging in die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$ über.

Uebergänge von Fettkörpern zu aromatischen Substanzen und umgekehrt.

Obwohl die Derivate des Grubengases in ihrem Verhalten und, wie später gezeigt werden soll, in ihrer Konstitution sehr erhebliche Unterschiede von den Derivaten des Benzols und in mancher Beziehung auch von denen des Toluols zeigen, so sind diese beiden Gebiete der organischen Chemie doch nicht so weit von einander getrennt, dass nicht zahlreiche Uebergänge zwischen denselben existirten. Im Folgenden sollen kurz einige Reaktionen angegeben werden, welche es gestatten, Körper der einen Reihe in die der anderen überzuführen.

a) Uebergänge von Fettkörpern zu aromatischen Substanzen.

1. Beim Durchleiten von Alkohol- oder Essigsäuredämpfen durch glühende Röhren entstehen zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders Benzol, Naphtalin, Anthracen neben Wasser, Kohlensäure, Grubengas u. s. w.

2. Einer der bekanntesten und oft angeführten Uebergänge ist die Verwandlung des Acetons in Mesitylen mit Schwefelsäure, welche 1838 von Kane ausgeführt wurde. Bei dieser Kondensation vereinigen sich 3 Mol. Aceton unter Austritt von 3 Mol. Wasser zu 1 Mol. Trimethylbenzol (Mesitylen):

$$3\,CH_3.CO.CH_3 = 3\,H_2O + C_6H_3(CH_3)_3.$$

Analog dem Aceton verhalten sich nach O. Jacobsen[1]) auch andere Ketone und liefern entsprechende Kondensationsprodukte. Aus dem Methyläthylketon: $CH_3.CO.C_2H_5$, konnte Dimethyläthylbenzol: $C_{10}H_{14}$, Methyldiäthylbenzol: $C_{11}H_{16}$, und Triäthylbenzol: $C_{12}H_{18}$, erhalten werden; Methylpropylketon: $CH_3.CO.C_3H_7$, ging in Dimethylpropylbenzol: $C_{11}H_{16}$, und Methyldipropylbenzol: $C_{13}H_{20}$, über.

Die dem Aceton sehr ähnlich konstituirte Brenztraubensäure: $CH_3.CO.CO_2H$, zeigt beim Kochen mit Barythydrat nach Finck[2])

[1]) Ber. (1874) **7**, 1430; (1875) **8**, 1258. — [2]) Ann. (1862) **122**, 182; vergl. Ber. (1884) **17**, 84.

ein ähnliches, aber nicht ganz analoges Verhalten. Es ist bisher nämlich nicht gelungen, bei dieser Reaktion die erwartete Trimesinsäure: $C_6H_3(CO_2H)_3$, zu gewinnen, man hat vielmehr Uvitinsäure: $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, erhalten.

Das dem Aceton nahe stehende Phoron[1]): $C_9H_{14}O$, geht nach O. Jacobsen mit Schwefelsäure in Aceton und dann in Mesitylen: C_9H_{12}, über, mit Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid liefert es das isomere Pseudokumol.

3. Berthelot hat gezeigt, dass Acetylen: C_2H_2, sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur theilweise in Benzol: C_6H_6, umwandelt. Nach Ssabanejew[2]) und A. Baeyer[3]) gelingt die Umwandlung von Bromacetylen und Jodacetylen in die entsprechenden polymeren Benzolderivate: Tribrombenzol und Trijodbenzol, weit leichter und zwar bereits unter dem Einfluss des Lichtes.

4. Von der Essigsäure oder der Bernsteinsäure, resp. deren Aethern, kann man zu Abkömmlingen des der aromatischen Reihe angehörenden Hydrochinons und Chinons gelangen. Lässt man nämlich Natrium (resp. Natriumäthylat) auf den Diäthyläther der Bernsteinsäure einwirken, so entsteht nach F. Herrmann[4]) eine früher als Succinylobernsteinsäureäther, später als Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthylester bezeichnete Verbindung von der Konstitution:

$$(CO_2.C_2H_5)HC—CO—CH_2$$
$$\quad\quad\quad

uvitinsäure: $C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2H)_2$, verwandelt werden kann. Ebenso wie Chloroform wirken auch Chloral, Trichloressigäther und Vierfachchlorkohlenstoff.

6. Bei sehr energischer Chlorirung oder Bromirung sind Halogenderivate der Fettreihe in Halogenderivate der aromatischen Reihe überführbar. Z. B. kann nach Krafft[1]) Hexyljodid: $C_6H_{13}J$, mit Chlorjod in Hexachlorbenzol: C_6Cl_6, mit Brom bei 200° in Hexabrombenzol: C_6Br_6, verwandelt werden. Selbst der sonst sehr beständige Tetrabromkohlenstoff: CBr_4, geht beim Erhitzen auf 300° in C_6Br_6 über.

7. Nietzki und Benckiser[2]) zeigten, dass das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium[3]) aus der Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols besteht.

b) Uebergänge von den aromatischen Substanzen zu Fettkörpern.

Ebenso zahlreiche Uebergänge sind von der aromatischen Reihe zu der Reihe des Sumpfgases bekannt. Es sollen hier nur die wesentlichsten angeführt werden.

1. Obwohl die aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen Hitze sehr beständig sind, so gelingt es doch, dieselben beim Durchleiten durch glühende Röhren theilweise in Kohlenwasserstoffe der Fettreihe umzuwandeln. Selbst das Benzol liefert bei dieser Reaktion beträchtliche Mengen von Acetylen:

$$\text{Benzol: } C_6H_6 = 3\,C_2H_2\text{: Acetylen.}$$

Dieselbe Zersetzung des Benzols erfolgt nach Wilde, wenn man einen elektrischen Funken durch Benzoldampf schlagen lässt.

2. Auch durch starke Reduktionsmittel, z. B. Jodwasserstoffsäure bei 280°, will Berthelot aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe solche der Sumpfgasreihe erhalten haben.

3. Es ist bereits oben erwähnt worden, dass nur durch sehr energisch wirkende Oxydationsmittel (z. B. Chromsäure) die aromatischen Substanzen zunächst in einfache aromatische Oxydationsprodukte, schliesslich aber in Ameisensäure, Kohlensäure und Essigsäure übergehen. Einige aromatische Substanzen zeigen sich jedoch sehr beständig, z. B. das Anthrachinon.

4. Chlorsaures Kali und Schwefelsäure verwandeln das Benzol in eine von Carius als Trichlorphenomalsäure bezeichnete Verbindung,

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 1085; (1877) **10**, 801. — [2]) Ber. (1885) **18**, 499, 1833. — [3]) Vergl. Ann. (1861) **118**, 177; (1862) **123**, 20; (1862) **124**, 20; Ber. Wien. Ak. **2**, 25.

welche nach einer neuen Arbeit von Aug. Kekulé und Strecker[1]) β-Trichloracetylakrylsäure: $CCl_3.CO.CH = CH.CO_2H$, ist.

5. Nach Hlasiwetz[2]) entsteht Dichloressigsäure beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Phloroglucin.

6. Schröder[3]) erhielt Isotrichlorglycerinsäure durch Behandeln von Salicylsäure oder Gallussäure mit Chlor.

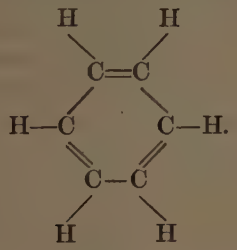
7. Eine Säure von der Formel $C_4H_4O_7 = (OH)C(CO_2H)_3$, welche Karboxytartronsäure genannt wurde, sollte nach Gruber[4]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Protokatechusäure und auf dieselbe Weise nach Barth[5]) aus Brenzkatechin, nach Herzig[6]) aus Guajakol entstehen. Aug. Kekulé[7]) zeigte jedoch neuerdings, dass die in Rede stehende Verbindung eine Dioxyweinsäure:

$$C_4H_6O_3 = \begin{matrix} C(OH)_2.CO_2H \\ | \\ C(OH)_2.CO_2H \end{matrix}$$ ist.

Die Kekulé'sche Benzoltheorie.

Das eigenthümliche Verhalten der aromatischen Verbindungen veranlasste Aug. Kekulé[8]) im Jahre 1865 eine Hypothese über die Konstitution des Benzols und der aromatischen Substanzen aufzustellen.

Nach dieser Hypothese sind die sechs Kohlenstoffatome des Benzols abwechselnd mit einer und zwei Valenzen zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt; ihre sechs freien Valenzen sind durch Wasserstoff gesättigt:



Bei Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols durch andere Atome oder Gruppen entsteht die grosse Anzahl der aromatischen Substanzen. Die sechs Kohlenstoffatome und demgemäss auch die Wasserstoffatome liegen symmetrisch zu einander und sind daher gleichwerthig. Daher ist es gleichgültig, welches Wasserstoffatom

---

[1]) Ann. (1884) **223**, 170. — [2]) Ann. (1870) **155**, 134. — [3]) Ann. (1875) **177**, 282. — [4]) Ber. (1879) **12**, 514. — [5]) Ber. (1881) **14**, 524. — [6]) Ber. (1883) **16**, 420. — [7]) Ann. (1883) **221**, 230. — [8]) Bull. soc. chim. (1865) **1**, 98; Ann. Chem. (1866) **137**, 129; Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 493; Chemie der Benzolderivate **1**, 1.

des Benzols durch ein einwerthiges Atom eines anderen Elementes oder eine einwerthige Atomgruppe, z. B. durch Chlor oder die Nitrogruppe vertreten ist; man erhält immer nur ein Monochlorbenzol oder ein Mononitrobenzol. Treten dagegen zwei Atome oder Atomgruppen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Benzol ein, so ist es nicht gleichgültig, welche Wasserstoffatome ersetzt werden, denn, bezeichnet man die letzteren in dem folgenden Schema, welches der Einfachheit halber an Stelle der obigen Benzolformel dienen möge, mit den Zahlen 1 bis 6:

so ergiebt sich, dass, wenn z. B. eine Nitrogruppe die Stelle von 1 einnimmt, verschiedene Körper entstehen müssen, je nachdem eine zweite Nitrogruppe das Wasserstoffatom 2, 3 oder 4 ersetzt. Dagegen liegen 2 und 6 zu 1 symmetrisch und ebenso 3 und 5; daher wird das 1.2 Dinitrobenzol = 1.6 Dinitrobenzol, und das 1.3 Dinitrobenzol = 1.5 Dinitrobenzol sein. Daraus folgt, dass die Disubstitutionsprodukte des Benzols in drei verschiedenen isomeren Modifikationen auftreten können. In analoger Weise lässt es sich ableiten, dass, wenn drei oder vier gleichartige Atome oder Atomgruppen drei Wasserstoffatome des Benzols ersetzen, ebenfalls drei isomere Modifikationen denkbar sind. Von Pentachlorbenzol oder Hexachlorbenzol wird jedoch nur je eine Modifikation existiren können.

Die von Kekulé auf Grund von geringem thatsächlichem Material aufgestellte Hypothese ist durch die überaus fleissigen Forschungen, welche in der letzten Zeit in dem Gebiete der aromatischen Verbindungen angestellt wurden, auf das Glänzendste bestätigt worden. Da man wohl nicht mit Unrecht behaupten kann, dass die heutige Industrie der künstlichen organischen, aus dem Steinkohlentheer stammenden Farbstoffe ihre Blüthe zum Theil der Kekulé'schen Hypothese und den sich daran schliessenden Untersuchungen über aromatische Verbindungen zu danken hat, so soll diese Hypothese, welche heute meistens als Benzoltheorie bezeichnet wird, hier etwas ausführlicher besprochen werden. Zunächst soll im Folgenden gezeigt werden, dass dem Benzol die Formel C_6H_6 zukommt, dass wahrscheinlich die sechs Kohlenstoffatome ringförmig mit einander vereinigt und abwechselnd mit einer und zwei Valenzen an einander gebunden sind, und schliesslich, dass sie sich in einer symmetrischen Lage befinden, d. h. gleichwerthig sind.

1. Das Benzol und seine Abkömmlinge (aromatische Verbindungen) besitzen mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

Die Formel des Benzols: C_6H_6, die Grundlage der ganzen Hypothese, folgt nicht allein aus dessen Dampfdichte, welche von Grabowsky 2,675 gefunden wurde (berechnet 2,679), sondern auch daraus, dass die sechs Wasserstoffatome nach einander durch Chlor vertretbar sind, wodurch eine Reihe von Chlorderivaten des Benzols entsteht, deren auf einander folgende Glieder sich je um ein Atom Chlor unterscheiden:

C_6H_6
$C_6H_5 . Cl$
$C_6H_4 . Cl_2$
$C_6H_3 . Cl_3$
$C_6H_2 . Cl_4$
$C_6H . Cl_5$
C_6Cl_6

Da Zwischenglieder zwischen C_6H_6 und C_6Cl_6, welche bei Benzol $= C_6H_6$ Bruchtheile von Wasserstoff- oder Chloratomen enthalten würden, nicht dargestellt werden konnten, so folgt daraus, dass die rationelle Formel des Benzols mindestens sechs Atome Kohlenstoff besitzen muss. Letzteres gilt daher auch für sämmtliche aromatische Substanzen, da diese entweder aus dem Benzol durch Substitution der Wasserstoffatome desselben darstellbar sind, oder in das Benzol oder dessen Derivate verwandelt werden können.

Dass dem Benzol nicht die doppelte, dreifache u. s. w. Formel zukommt, kann nach Ladenburg[1]) aus einem ganz analogen Grunde als festgestellt gelten. Die Annahme, Benzol sei z. B. $C_{12}H_{12}$ oder $C_{18}H_{18}$, führt zu folgenden Formeln der bis jetzt bekannten Chlorbenzole:

$C_{12}H_{10}Cl_2$	oder	$C_{18}H_{15}Cl_3$
$C_{12}H_8Cl_4$	„	$C_{18}H_{12}Cl_6$
$C_{12}H_6Cl_6$	„	$C_{18}H_9Cl_9$
$C_{12}H_4Cl_8$	„	$C_{18}H_6Cl_{12}$
$C_{12}H_2Cl_{10}$	„	$C_{18}H_3Cl_{15}$
$C_{12}Cl_{12}$	„	$C_{18}Cl_{18}$.

Da Zwischenprodukte zwischen den einzelnen Gliedern dieser beiden Reihen, also z. B. Substanzen von der Formel $C_{12}H_9Cl_3$ oder

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876.

$C_{18}H_8Cl_{10}$, trotz sehr zahlreicher Versuche nicht dargestellt werden konnten, so ist kein Grund denkbar, aus welchem die kleinste durch Chlor vertretbare Menge Wasserstoff aus 2 resp. 3 Atomen bestehen sollte.

2. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind wahrscheinlich ringförmig mit einander vereinigt.

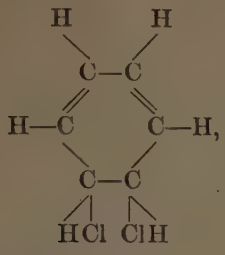
Dafür, dass in dem Benzol und daher auch in den aromatischen Substanzen sechs Kohlenstoffatome mit einander zu einer ringförmig geschlossenen Kette (Benzolring, Benzolkern) vereinigt sind, spricht der Umstand, dass, wie schon oben erwähnt wurde, durch einige Reagentien aus vielen aromatischen Substanzen dieselben Produkte: Chinon, Chloranil, Pikrinsäure etc. erhalten werden, welche sämmtlich Benzolderivate sind und sechs Kohlenstoffatome besitzen. Selbst komplicirt zusammengesetzte aromatische Verbindungen lassen sich meistens zunächst auf Abkömmlinge des Benzols, d. h. auf Körper mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen zurückführen. Z. B. können Naphtalin, Anthracen, Chrysen in Phtalsäure, eine Benzoldikarbonsäure, verwandelt werden, welche beim Erhitzen mit Kalk Benzol liefert. Werden jedoch derartige Substanzen, wie Chinon, Phtalsäure, Pikrinsäure, welche aus einer Reihe von aromatischen Verbindungen entstehen, mit sehr stark oxydirend wirkenden Mitteln behandelt, so zerfallen sie (unter Sprengung des Benzolringes) in die einfachsten organischen Oxydationsprodukte, nämlich in Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure etc.

Zum Unterschiede von dem Benzolkern werden Atomgruppen, welche mit den Kohlenstoffatomen des Benzolringes verbunden sind, als Seitenketten bezeichnet. Z. B. ist in dem Toluol: $C_6H_5.CH_3$, die Gruppe CH_3 die Seitenkette, welche mit einem Kohlenstoff des Benzolrestes C_6H_5 vereinigt ist.

3. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind abwechselnd mit einer und zwei Valenzen an einander gebunden.

Für diese Behauptung sprechen die sogenannten Additionsprodukte des Benzols und der aromatischen Substanzen überhaupt, welche bei der Einwirkung von Chlor oder Brom oder von Wasserstoff zuführenden Mitteln entstehen, weil bei der Bildung derselben stets eine gerade Anzahl von Chloratomen, Bromatomen oder

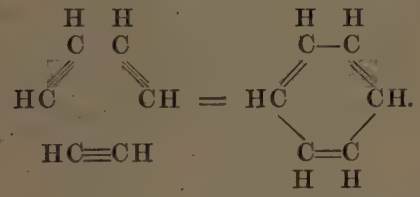
Wasserstoffatomen aufgenommen wird. So entsteht aus Benzol und Chlor im Sonnenlichte zunächst ein Benzoldichlorid: $C_6H_6Cl_2$ =



bei weiterer Einwirkung kann noch ein zweites und endlich ein drittes Molekül Chlor aufgenommen werden, ohne dass Wasserstoffatome austreten.

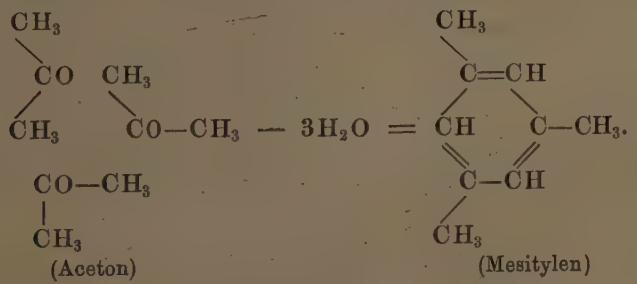
Zu den Wasserstoffadditionsprodukten (Hydrüren) der aromatischen Reihe gehören wahrscheinlich auch die Terpene.

Die Annahme einer abwechselnd einfachen und doppelten Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol wird auch noch ferner sowohl durch die Bildung des Benzols aus Acetylen als auch des Mesitylens oder Trimethylbenzols aus Aceton gestützt. Erhitzt man nach Berthelot Acetylen auf eine hohe Temperatur, so vereinigen sich drei Moleküle desselben zu Benzol:



Umgekehrt zerfällt nach Wilde der Benzoldampf unter dem Einflusse des elektrischen Funkens in Acetylen.

Das Mestylen entsteht aus 3 Mol. Aceton unter Bildung von 3 Mol. Wasser:



4. Die Kohlenstoffatome befinden sich in dem Benzolkerne in einer symmetrischen Lage.

Ist diese von Kekulé aufgestellte Behauptung richtig, so müssen auch die sechs mit den sechs Kohlenstoffatomen vereinigten Wasserstoffatome $\left(C_6\left\{\overset{a\ b\ c\ d\ e\ f}{HHHHHH}\right.\right)$ symmetrisch liegen oder mit anderen Worten gleichwerthig sein. Hieraus ergiebt sich ferner, dass, wie schon oben angeführt, nur ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols existiren kann, während drei isomere Disubstitutionsprodukte und bei gleichartigen Atomen auch drei Tri- und drei Tetrasubstitutionsprodukte möglich sind. Es wird ferner nur ein Penta- und ein Hexaderivat existiren können.

Für die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome und demgemäss für die symmetrische Lage der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern liegen folgende Beweise vor.

a. Ladenburg[1]) hat zunächst die Gleichwerthigkeit von vier Wasserstoffatomen des Benzols nachgewiesen. Das im Steinkohlentheer vorkommende Phenol: $C_6H_5.OH$, entsteht aus Benzol, indem ein Wasserstoffatom, wir wollen es *a* nennen, durch die Hydroxylgruppe vertreten wird. Nun kann man das Phenol mit Bromphosphor in Brombenzol: $C_6H_5.Br$, und letzteres in Toluol: $C_6H_5.CH_3$, und dann in Benzoësäure: $C_6H_5.CO_2H$, überführen. Da bei diesen Reaktionen nach unseren Erfahrungen Umlagerungen der Atome nicht eintreten, so nimmt, wie im Phenol die Hydroxylgruppe, so auch in dem Brombenzol das Bromatom und in der Benzoësäure die Karboxylgruppe die Stellung *a* ein. Nun lassen sich aus der Benzoësäure z. B. durch Ueberführen in die drei Nitrobenzoësäuren und Zersetzen der daraus erhaltenen Amidoverbindungen mit salpetriger Säure drei verschiedene Mono-oxybenzoësäuren: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Salicylsäure, Meta-oxybenzoësäure und Para-oxybenzoësäure), erhalten, bei denen die Karboxylgruppe je die Stelle *a* einnimmt, die Hydroxylgruppen jedoch andere, und zwar drei verschiedene Wasserstoffatome, z. B. *b* in der Salicylsäure, *c* in der Meta-oxybenzoësäure und *d* in der Para-oxybenzoësäure, ersetzen müssen, da sonst die Säuren nicht verschieden wären. Da nun aber die drei Oxybenzoësäuren[2]) bei der Destillation mit Kalk in das Phenol des Steinkohlentheers

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1684. — [2]) Rosenthal, Zeitschr. (1869) N. F. 5, 627.

verwandelt werden können, so ist bewiesen, dass vier Wasserstoffatome in dem Benzol gleichwerthig sind, mithin:

$$a = b = c = d.$$

In ganz analoger Weise lässt sich der Beweis führen, wenn man von dem Anilin, welches ebenfalls in Benzoësäure verwandelt werden kann, und den drei Amidobenzoësäuren ausgeht.

b. Durch einen anderen Beweis zeigte Ladenburg[1]), dass im Benzol zwei Wasserstoffatome existiren, welche gegen ein drittes Atom symmetrisch liegen; er bewies somit die Gleichwerthigkeit eines fünften Wasserstoffatoms. Als Grundlage für diesen Beweis dienen einige von Hübner und Petermann[2]) gemachte Beobachtungen. Diese beiden Forscher erhielten aus der Metabrombenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}Br\\CO_2H\end{cases}$, mit Salpetersäure zwei verschiedene Bromnitrobenzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\CO_2H\end{cases}$, welche durch Reduktion in zwei verschiedene Bromamidobenzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}Br\\NH_2\\CO_2H\end{cases}$, verwandelt werden können. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam gehen letztere jedoch in dieselbe Amidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases}$, welche sich identisch mit der aus Indigo erhaltenen Anthranilsäure erwies, über.

Da nun aus der Meta-brombenzoësäure zwei verschiedene Bromamidobenzoësäuren entstehen, so müssen die Amidogruppen in denselben zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzen. Diese beiden Wasserstoffatome müssen aber gegen die Karboxylgruppe symmetrisch liegen, also gleichwerthig sein, weil aus den zwei Bromamidobenzoësäuren dieselbe Anthranilsäure hervorgeht.

Da ferner die Anthranilsäure durch salpetrige Säure in diejenige Oxybenzoësäure verwandelt werden kann, welche in dem vorigen Beweise (S. 106) als Salicylsäure bezeichnet wurde, so kann auch bei einer Bromamidobenzoësäure angenommen werden, dass die Amidogruppe das Wasserstoffatom *b* vertritt, bei der anderen Bromamidobenzoësäure muss die Amidogruppe aber ein anderes Atom vertreten, aber weder *a* noch *c* noch *d*, da der Platz *a* durch die Karboxylgruppe besetzt ist, *c* und *d* aber durch die Amidogruppen derjenigen Amidobenzoësäuren eingenommen werden, welche der Meta-oxybenzoësäure (*c*)

---

[1]) Ber. (1869) **2**, 140. — [2]) Ann. (1869) **149**, 129; vergl. auch über weitere Details Ann. (1884) **222**, 99; ferner E. Wroblewsky, Ber. (1876) **9**, 1055.

und Para-oxybenzoësäure (*d*) entsprechen. Nimmt man nun an, dass in der aus der zweiten Amidobrombenzoësäure dargestellten Anthranilsäure die Amidogruppe das Wasserstoffatom *e* vertritt, so ist $e = b$, und also:

$$a = b = c = d = e.$$

c. Schliesslich hat Wroblewsky[1]) nachgewiesen, dass noch ein zweites Paar Wasserstoffatome existirt, welches gegen ein drittes Wasserstoffatom und zwar gegen das in den beiden vorigen Beweisen als *c* bezeichnete, symmetrisch liegt, so dass im Zusammenhange mit den beiden vorigen Beweisen die Gleichwerthigkeit aller sechs Wasserstoffatome des Benzols gefolgert werden kann.

Nach Wroblewsky geht das Acet-para-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH.CO.CH_3\end{cases}$, bei der Behandlung mit Brom in ein Bromacet-para-toluidin: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Br\\NH.CO.CH_3\end{cases}$, über, aus welchem durch Kochen mit Kali Brom-para-toluidin: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\Br\\NH_2\end{cases}$, und hieraus mit salpetriger Säure Meta-bromtoluol: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$, erhalten werden kann. Wird dieses Bromtoluol oxydirt, so entsteht diejenige Brombenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}COOH\\Br\end{cases}$, deren sich Hübner und Petermann (s. o.) als Ausgangsmaterial bedienten. Bei dieser sogenannten Meta-brombenzoësäure steht aber das Bromatom an der Stelle *c*, weil es der Hydroxylgruppe in der Meta-oxybenzoësäure entspricht:

$$C_6\begin{cases}[a]CO.OH\\[c]Br\\H_4\end{cases}.$$

Wroblewsky zeigte nun, dass ein Wasserstoffatom existirt, welches mit *c* gegen die Karboxylgruppe symmetrisch liegt, also *c* gleichwerthig ist.

Dieser Beweis wurde, wie folgt, durchgeführt. Das oben erwähnte

Bromacet-para-toluidin $C_6H_3\begin{cases}[a]CH_3\\[c]Br\\NH.CO.CH_3\end{cases}$,

---

[1]) Ber. (1875) 8, 573. Ein anderer Beweis für das Vorhandensein von zwei Wasserstoffatomen, welche zu einem dritten sich in der Metastellung (hier als *c* und *f* bezeichnet) befinden, wurde von Hübner, Ann. (1884) 222, 67 u. ff. gegeben.

wird durch Salpetersäure in eine Nitroverbindung verwandelt, aus der mit Kali

$$\text{Nitrobromtoluidin: } C_6H_2 \begin{cases} [a]CH_3 \\ [c]Br \\ NO_2 \\ NH_2 \end{cases},$$

erhalten werden kann. Salpetrige Säure ersetzt in diesem die Amidogruppe durch Wasserstoff und liefert

$$\text{Nitrobromtoluol . . } C_6H_3 \begin{cases} [a]CH_3 \\ [c]Br \\ NO_2 \end{cases}.$$

Wird letzteres reducirt, so entsteht ein

$$\text{Bromtoluidin . . . . } C_6H_3 \begin{cases} [a]CH_3 \\ [c]Br \\ NH_2 \end{cases},$$

aus welchem mit Natriumamalgam ein

$$\text{Toluidin . . . . . } C_6H_4 \begin{cases} [a]CH_3, \\ NH_2 \end{cases}$$

gewonnen wurde. Wird in letzterem die Amidogruppe durch Brom ersetzt, so entsteht dasselbe

$$\text{(Meta-) Bromtoluol . } C_6H_4 \begin{cases} [a]CH_3, \\ Br \end{cases}$$

welches, wie oben erwähnt, aus Bromacet-para-toluidin mit salpetriger Säure dargestellt werden konnte.

Die Bildung des Metabromtoluols auf zwei verschiedenen Wegen geht deutlich aus folgender Uebersicht hervor:

$\alpha.$ $C_6H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}NH_2\overset{a}{C}H_3$

$C_6H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}H\ \overset{a}{C}H_3$ = Meta-bromtoluol,

$\beta.$ $C_6H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}NH_2\overset{a}{C}H_3$

$C_6NO_2H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}NH_2\overset{a}{C}H_3$

$C_6NO_2H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}H\ \overset{a}{C}H_3$

$C_6NH_2H\overset{c}{H}H\overset{c}{Br}H\ \overset{a}{C}H_3$

$C_6NH_2H\overset{c}{H}H\overset{c}{H}H\ \overset{a}{C}H_3$

$C_6Br\ H\overset{c}{H}H\overset{c}{H}H\ \overset{a}{C}H_3$ = Meta-bromtoluol.

Dasjenige Wasserstoffatom, welches mit c gegen a symmetrisch liegt, kann nur f sein, da b und e der Anthranilsäure entsprechen,

welche — nach dem vorigen Beweise — aus derjenigen Brombenzoësäure durch Ersatz von *b* und *e* durch NH_2 erhalten werden konnte, deren Bromatom an Stelle von *c* steht. Auch aus der Anthranilsäure kann eine Brombenzoësäure dargestellt werden, welche jedoch mit der Metabrombenzoësäure nicht identisch ist; da nun ferner der Para-oxybenzoësäure, deren Hydroxylgruppe bei *d* angenommen wurde, noch eine dritte Brombenzoësäure entspricht, so bleibt für das Bromatom des auf dem zweiten Wege (β) dargestellten Metabromtoluols nur die Stellung *f* übrig; demnach ist $f = c$, also:

$$a = b = c = d = e = f,$$

womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol bewiesen ist.

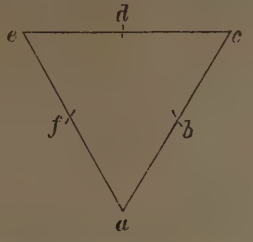
Hieraus folgt aber auch die symmetrische Lage der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern.

Benzolformeln.

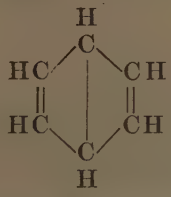
Zur Erklärung der hier angegebenen und aller übrigen auf die Konstitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen überhaupt bezüglichen, bisher bekannt gewordenen Verhältnisse ist das S. 101 aufgestellte Kekulé'sche Benzolschema in vollkommenem Maasse geeignet. Es zeigt, wie in dem Benzol sechs Kohlenstoffatome mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung (Theorie der Additionsprodukte) zu einem ringförmigen Atomkomplex vereinigt sind, der erst durch energisch wirkende Mittel zu zersprengen ist. Die Lage der Kohlenstoffatome in dem Benzolringe ist eine symmetrische, was aus den aufgeführten Beweisen hervorgeht, und die Wasserstoffatome sind im Benzol daher gleichwerthig. Sind die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten, so existiren je nach der Anzahl und der Art der eingetretenen Gruppen eine oder mehrere Modifikationen, worüber schon oben gesprochen worden ist. Ueber diese den aromatischen Verbindungen eigenthümlichen Isomerien, welche durch die Kekulé'sche Benzoltheorie ihre vollständige Erklärung finden, muss später noch ausführlicher gesprochen werden, weil diese Isomerieverhältnisse nicht allein für die Wissenschaft, sondern auch für die Technik von der grössten Wichtigkeit sind.

Ausser der obigen von Kekulé gegebenen hat man noch eine Reihe anderer Benzolformeln aufgestellt, von denen keine jedoch die Vorzüge der Kekulé'schen besitzt. Es mag genügen, dieselben hier kurz zu erwähnen.

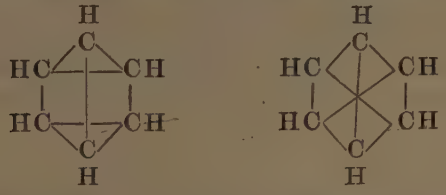
Schon Kekulé[1]) gab in seiner ersten grösseren Mittheilung über die Theorie der Benzolderivate ausser seiner S. 101 abgebildeten sogenannten Sechseckformel noch eine Dreieckformel:



Ausserdem sind noch von Havrez[2]), Dewar[3]), Claus[4]), Carius[5]) und Kolbe[6]) einige Konstitutionsformeln des Benzols aufgestellt worden, welche wohl einigen Thatsachen Rechnung tragen, jedoch nicht im Stande sind, die bei den aromatischen Verbindungen beobachteten Erscheinungen so vollkommen wie die Kekulé'sche Sechseckformel zu erklären. Das von Dewar, dann auch von Staedeler[7]) angegebene und später von Wichelhaus[8]) vertheidigte Schema:

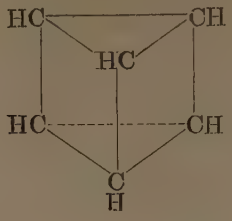


lässt zwar die Benzolbildung aus Acetylen verständlich erscheinen, ist jedoch weniger brauchbar zur Erklärung der Additionsprodukte. Claus führte folgende Formeln auf, durch welche ihm die bei dem Benzol anzunehmende Bindung der Kohlenstoffatome ausgedrückt zu sein schien:



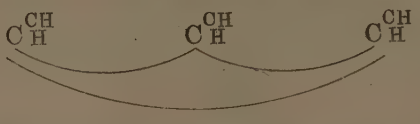
[1]) Ann. (1866) **137**, 159. — [2]) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 515, Anm. — [3]) Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, S. 1143. — [4]) Ibid. Bd. I, S. 1143. Theoretische Beobachtungen und deren Anwendung etc., Freiburg 1867, 207; Ber. (1882) **15**, 1405; vergl. dazu Ladenburg, ibid. (1882) **15**, 1782; R. Meyer, ibid. (1882) **15**, 1823. — [5]) Ann. (1869) **149**, 287. — [6]) Chem. Konst. der organischen Kohlenwasserstoffe. Braunschweig 1869; J. pr. Ch. (1876) **14**, 347. — [7]) J. pr. Ch. (1868) **103**, 105. — [8]) Ber. (1869) **2**, 197.

von denen die erstere auch als sogenannte Prismenformel:



in Ladenburg[1]) einen warmen Vertheidiger gefunden hat.

Carius formulirte seine Ansicht in folgender Weise:



Nach Mendelejeff[2]) kommt dem Benzol die Konstitutionsformel $\begin{pmatrix} CHCH \\ CH \end{pmatrix}_2$ zu, während Kolbe die Konstitution: $C_3 \begin{cases} (CH)_3, \\ H_3 \end{cases}$ annahm.

Einen Beitrag dazu, dass die von Kekulé aufgestellte sogenannte Sechseckformel sich den Thatsachen gut anpasst, wird auch durch eine Arbeit von Kekulé und Strecker über die sogenannte Trichlorphenomalsäure von Carius gegeben. Im Folgenden ist ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit mitgetheilt.

Aug. Kekulé und Otto Strecker[3]) untersuchten aufs Neue die bereits von Carius[4]) studirte Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure auf Benzol. Nach Carius entsteht bei dieser Reaktion neben Chlorderivaten des Chinons und anderen Substanzen eine als Trichlorphenomalsäure bezeichnete Verbindung, welcher nach Carius die Formel $C_6H_7Cl_3O_5$ zukommen sollte. Nach späteren Beobachtungen von Krafft[5]) war die Trichlorphenomalsäure nichts anderes als Trichlorhydrochinon. Aus der Trichlorphenomalsäure erhielt Carius beim Kochen mit Alkalien, am besten mit Barytwasser, einen als Phenakonsäure bezeichneten Körper von der Zusammensetzung $C_6H_6O_6$, welchen Carius[6]) später mit Fumarsäure identificirte.

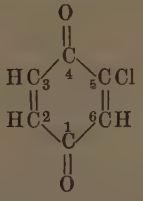
---

[1]) Ber. (1869) **2**, 140, 272; Ann. (1874) **172**, 352; vergl. W. Körner, Giornale dell' Accademia di Scienze Economiche e Naturali di Palermo **5**, 241; Brühl, Ann. (1880) **200**, 139; Ber. (1879) **12**, 2140; (1881) **14**, 1302; Thomsen, ibid. (1880) **13**, 1808, 2166; (1882) **15**, 331; E. Wroblewsky, ibid. (1882) **15**, 1023; W. Roser, Ber. (1882) **15**, 2348; Eug. Lellmann, Ber. (1884) **17**, 2723. — [2]) Ber. (1883) **16**, 1366. — [3]) Ann. (1884) **223**, 170. — [4]) Ann. (1866) **140**, 317; (1867) **142**, 129; (1867) **143**, 315; (1869) **149**, 257; (1870) **155**, 217. — [5]) Ber. (1877) **10**, 797. — [6]) Ber. (1871) **4**, 928.

Nach Kekulé und Strecker geht nun das Benzol mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure in eine bei 132° schmelzende, aus Wasser in Blättchen krystallisirende Verbindung über, welche mit der Trichlorphenomalsäure identisch, aber von dem Trichlorhydrochinon verschieden ist. Daneben entstehen gechlorte Chinone und gechlorte Hydrochinone. Der Trichlorphenomalsäure kommt aber nicht die von Carius ertheilte Formel (s. o.) zu, sondern sie hat die Zusammensetzung $C_5H_3Cl_3O_3$. Da sie beim Kochen mit Barytwasser unter Aufnahme von Wasser Chloroform und maleïnsauren Baryt liefert, demnach gemäss folgender Gleichung zerfällt:

$$C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = CHCl_3 + C_4H_4O_4,$$

da sie ferner sehr leicht zwei Atome Brom aufnimmt und dabei in eine bei 97,5° schmelzende Säure von der Formel $C_5H_3Cl_3Br_2O_3$ übergeht, welche beim Kochen mit Kalkwasser Chloroform und inaktive Weinsäure liefert, so ergiebt sich daraus ihre Konstitution als β-Trichloracetylakrylsäure: $CCl_3 . CO . CH = CH . CO_2H$. Die Trichlorphenomalsäure entsteht auch durch Behandeln von Chinon[1]) mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Bildung der β-Trichloracetylakrylsäure aus Benzol, resp. Chinon lässt sich ziemlich plausibel erklären, wenn man annimmt, dass dem aus Chinon zunächst gebildeten Monochlorchinon folgende Formel zukommt:



Der Zerfall des Benzolringes findet dann in der Art statt, dass das Kohlenstoffatom 6 als Kohlensäure eliminirt wird. Gleichzeitig nimmt das eine der benachbarten Kohlenstoffatome (1) Hydroxyl, das andere (5) zwei Atome Chlor auf.

Noch anschaulicher wird die Vorstellung über die Bildung der β-Trichloracetylakrylsäure, wenn man die Kohlenstoffatome derselben mit denselben Zahlen versieht, welche in dem obigen Schema des Monochlorchinons benutzt sind:

$$\underset{(5)}{CCl_3} - \underset{(4)}{CO} - \underset{(3)}{CH} = \underset{(2)}{CH} - \underset{(1)}{CO} . OH$$

Vergleicht man diese Formel mit der des Monochlorchinons, so erkennt man, dass in beiden der gemeinschaftliche Theil

$$= \underset{(5)}{CCl} - \underset{(4)}{CO} - \underset{(3)}{CH} = \underset{(2)}{CH} - \underset{(1)}{CO} -$$

enthalten ist.

Dabei ist nach Kekulé und Strecker weiter bemerkenswerth, dass diese Anschauung über die Bildung der β-Trichloracetylakrylsäure die einzige ist, die sich durch eine einfache Formelgleichung ausdrücken lässt. Man hat nämlich:

$$C_6H_3ClO_2 + 2ClO_2H = C_5H_3Cl_3O_3 + CO_2 + H_2O.$$

---

[1]) Aller Wahrscheinlichkeit nach wird sie auch in dem Reaktionsprodukte enthalten sein, welches bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol bei der Darstellung von Chloranil entsteht.

Kekulé und Strecker machen ferner darauf aufmerksam, dass die Bildung von β-Trichloracetylakrylsäure aus Benzol sich leichter deuten lasse, wenn man die von Kekulé aufgestellte Konstitutionsformel des Benzols zu Grunde legt, als die sogenannte Prismenformel. Bei letzterer müsste man annehmen, dass fünf einfache Kohlenstoffbindungen gelöst würden und zwar drei durch Abspaltung der sich loslösenden und dann austretenden Kohlenstoffatome, was nicht auffallend erscheinen kann, zwei weitere aber gerade in der Weise, dass eine normale Kohlenstoffkette entsteht, so wie sie in der β-Trichloracetylakrylsäure enthalten ist.

„Man muss zudem die gewiss sehr unwahrscheinliche Annahme machen, es werde aus einer einfachen eine sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung erzeugt, unter Bedingungen, unter welchen weit eher die Lösung einer etwa vorhandenen doppelten Bindung erwartet werden sollte."

Isomerie der Benzolderivate.

Das Kekulé'sche Benzolschema ist vor allen übrigen Benzolformeln besonders geeignet, die zahlreichen und verschiedenartigen Isomeriefälle bei den aromatischen Substanzen zu erklären. Bevor wir uns eingehender mit diesen Verhältnissen beschäftigen, seien kurze Bemerkungen über die Isomerie der organischen Körper im Allgemeinen vorangeschickt.

Unter isomeren Substanzen versteht man diejenigen Körper, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben. Dieser Unterschied kann einmal in der verschiedenen Entfernung oder Anordnung der Moleküle seinen Grund haben (physikalische oder Molekularisomerie), oder er beruht auf der verschiedenen Lage und Bindung der Atome im Molekül (chemische oder Atomisomerie).

Die physikalisch-isomeren Körper verhalten sich in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften verschieden, sie zeigen verschiedene Aggregatzustände (Eis ist physikalisch isomer mit Wasser und Wasserdampf), verschiedene Schmelzpunkte (z. B. Benzophenon, *m*-Nitrobenzoësäure), verschiedenes Verhalten gegen das Licht (gelber und rother Phosphor, Diamant und Kohle), verschiedenes Leitungsvermögen für Elektricität, verschiedene specifische Gewichte (Diamant, Graphit, Kohle), verschiedene Krystallformen (Schwefel) u. s. w., bei ihren Zersetzungen (chemischen Eigenschaften) verhalten sie sich jedoch vollkommen gleich; wenn auch die eine Modifikation öfter leichter durch Reagentien angreifbar ist als die anderen, so sind die Zersetzungsprodukte doch stets dieselben.

Die Atomisomerie kann in die Polymerie und Metamerie getheilt werden.

Polymer sind diejenigen chemisch sich verschieden verhaltenden Körper, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Molekulargewicht besitzen. Acetylen: C_2H_2, ist polymer mit Benzol: C_6H_6, und Styrol: C_8H_8.

Die Metamerie ist die chemische Isomerie im engeren Sinne. Zu ihr gehören diejenigen Substanzen, welche gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht, also die gleiche empirische Formel besitzen. Bei vielen Substanzen ist diese Uebereinstimmung eine zufällige. Z. B. steht der Normalbutylalkohol: $C_4H_{10}O$, mit dem Methylpropyläther oder dem Aethyläther, welchen dieselbe empirische Formel zukommt, in keinem Zusammenhange. Eine derartige Isomerie mag daher hier zufällige Metamerie genannt sein. Die rationellen Formeln, welche nicht allein die procentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Substanzen, sondern auch die muthmaassliche Bindung der Atome ausdrücken sollen, sind natürlich bei allen chemisch isomeren Körpern verschieden. Ist jedoch diese Verschiedenheit eine nur unbedeutende, insofern der chemische und physikalische Charakter im Allgemeinen ein gleicher ist, so findet eine Isomerie statt, welche man als zusammengehörige Metamerie bezeichnen kann.

Während z. B. Aethyläther und Methylpropyläther dem Normalbutylalkohol zufällig metamer sind, lässt sich zwischen den ihm gleich zusammengesetzten und sich ähnlich verhaltenden Alkoholen: Isobutylalkohol, sekundärem Butylalkohol, tertiärem Butylalkohol, eine Zusammengehörigkeit nicht verkennen. Die rationellen Formeln dieser sechs Substanzen lassen den Unterschied klar hervortreten:

Zufällige Metamerie

CH_3	CH_3	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	CH_3	CH_3
CH_2	O	CH_2	$CH.CH_3$	$CH.OH$	$C.OH$
O	CH_2	CH_2	CH_3	CH_2	$CH_3 CH_3$
CH_2	CH_2	CH_3		CH_3	
CH_3	CH_3				
(Aethyläther)	(Methylpropyläther)	(Normalbutylalkohol)	(Isobutylalkohol)	(Sekundärer Butylalkohol)	(Tertiärer Butylalkohol)

Zusammengehörige Metamerie

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die verschiedenen Arten von Isomerie in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Isomerie
Molekularisomerie Atomisomerie
Polymerie Metamerie
Zufällige Metamerie Zusammengehörige Metamerie.

Beide Arten von Metamerie spielen bei den in der Farbentechnik benutzten aromatischen Verbindungen eine hervorragende Rolle, so dass hier eine nähere Besprechung derselben nothwendig ist.

Was zunächst die zufällige Metamerie anbelangt, so tritt dieselbe bei den aromatischen Substanzen in ganz analoger Weise wie bei den Fettkörpern auf. Die Anführung weniger Beispiele dürfte hier genügen.

Metamer ist z. B.:

$C_6H_5.CO_2.CH_3$ mit $C_6H_5.CH_2.CO_2H$,
(Benzoësäuremethyläther) (α-Toluylsäure)

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$ mit $C_6H_5.CH_2.NH_2$ und $C_6H_5.NH.CH_3$,
(Toluidin) (Benzylamin) (Methylanilin)

$C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_3\end{cases}$ mit $C_6H_5.CH_2.Cl$.
(Chlortoluol) (Benzylchlorid)

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass die zufällige Metamerie bei aromatischen Substanzen dadurch entsteht, dass entweder nur die Seitenketten oder gleichzeitig Benzolrest und Seitenkette eine Veränderung erlitten haben. Man könnte daher diese Art von Isomerie bei den aromatischen Substanzen auch als Seitenkettenisomerie bezeichnen. Die zufällige Metamerie hat für die Farbentechnik insofern Wichtigkeit, als die Eigenschaften der Isomeren gewöhnlich sehr verschieden, und daher einige Substanzen für die Technik brauchbar sind, während Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung entweder keine Anwendung finden oder ganz anderen Zwecken dienen. Solche Verbindungen sind z. B. ausser den bereits oben genannten Benzylchlorid und Chlortoluol oder Toluidin, Benzylamin und Methylanilin auch zwei Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$, nämlich das Xylidin: $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ und das Dimethylanilin: $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Weit wichtiger in wissenschaftlicher und technischer Beziehung sind diejenigen isomeren aromatischen Verbindungen, welche der zweiten Art von Metamerie, der zusammengehörigen Metamerie an-

gehören. Diese Art von Isomerie tritt in der Benzolreihe in einer so eigenthümlichen und charakteristischen Weise auf, dass sie dem Studium der aromatischen Verbindungen ein besonderes Interesse verleiht.

Die Unterschiede in der Konstitution von aromatischen Substanzen, die zu dieser Klasse von Metamerie zu rechnen sind, stammen daher, dass diejenigen Atome oder Atomgruppen, welche an Stelle von Wasserstoff in das Benzol eingetreten sind, mit verschiedenen Kohlenstoffatomen des Benzolkerns vereinigt sind. Sie nehmen gewissermaassen in dem Benzolrest verschiedene Stellungen oder Orte ein, aus welchem Grunde man die zusammengehörige Metamerie bei den aromatischen Verbindungen auch als Kernisomerie, Stellungsisomerie oder Ortsisomerie bezeichnet, obwohl die beiden letzten Ausdrücke natürlich auch mit demselben Rechte für die zufällige Metamerie gebraucht werden könnten.

Um den Begriff der Stellungs- oder Ortsisomerie zu erläutern, wollen wir die Isomeriefälle näher betrachten, welche beim Ersatz von einem oder mehreren Wasserstoffatomen im Benzol durch die Atome anderer Elemente eintreten können.

1. Monoderivate.

Sobald nur ein Wasserstoffatom des Benzols durch ein einwerthiges Atom eines anderen Elementes oder eine einwerthige Gruppe vertreten ist, so kann, da die sechs Wasserstoffatome gleichwerthig sind, nur eine Modifikation des Monosubstitutionsproduktes existiren. Es giebt demnach nur:

ein Chlorbenzol . . .	$C_6H_5.Cl$,
„ Nitrobenzol . . .	$C_6H_5.NO_2$,
„ Anilin	$C_6H_5.NH_2$,
„ Phenol	$C_6H_5.OH$,
„ Toluol	$C_6H_5.CH_3$,
eine Benzoësäure . . .	$C_6H_5.CO_2H$ u. s. w.

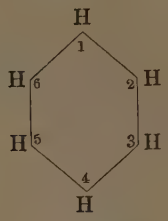
Trotz zahlreicher Versuche ist auch bisher nur stets eine[1]) Modifikation von den Monosubstitutionsprodukten des Benzols erhalten worden.

---

[1]) Vergl. Kolbe's sogenannte Salylsäure, Ann. (1860) **115**, 187 und dazu Reichenbach und Beilstein, ibid. (1864) **132**, 309; ferner Otto, Ann. (1867) **141**, 106; (1870) **154**, 182; Jungfleisch, Ann. chim. phys. [4] **15**, 186 und Ladenburg, Ann. (1874) **172**, 331.

2. Disubstitutionsprodukte.

Bezeichnet man die einzelnen Wasserstoffatome des Benzolschemas:



mit den Zahlen 1 bis 6, so ergiebt sich, dass, wenn zwei Wasserstoffatome durch Atome anderer Elemente oder Atomgruppen vertreten sind, drei Disubstitutionsprodukte des Benzols existiren können, und zwar wenn ein Atom oder eine Gruppe bei 1 angenommen wird:

1) 1 . 2 = 1 . 6[1])
2) 1 . 3 = 1 . 5
3) 1 . 4.

Diese Behauptung, welche seiner Zeit zuerst von Kekulé[2]) auf Grund eines dürftigen experimentellen Materials aufgestellt wurde, ist später durch die Darstellung einer grossen Anzahl von Disubstitutionsprodukten des Benzols bestätigt worden. Es konnten hierbei nur immer drei metamere Modifikationen und nicht mehr erhalten werden.

Man kennt daher z. B.:

drei Nitraniline . . . . . $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}$,

„ Nitrotoluole . . . . . $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_3\end{cases}$,

„ Nitrobenzoësäuren . . . . $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CO_2H\end{cases}$,

„ Benzoldikarbonsäuren . . . $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ etc.

aber nicht mehr.

---

[1]) Ueber die Verschiedenheit und Gleichheit der Stellung 1.2 mit 1.6 vergl. Ladenburg, Ber. (1869) **2**, 141; V. Meyer, Ann. (1870) **156**, 294; Kekulé, ibid. (1872) **162**, 85; Ladenburg, Ber. (1872) **5**, 322; Ann. (1874) **172**, 353; E. Schrader, Dissertation, Königsberg 1876, 14; Wroblewsky, Ber. (1876) **9**, 1055. — [2]) Ann. (1866) **137**, 159.

Da nun die an Stelle von Wasserstoff eingetretenen Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in den Disubstitutionsprodukten des Benzols sich nach geeigneten Methoden durch andere Atome oder Gruppen ersetzen lassen, ohne dass der Rest C_6H_4 eine Aenderung erfährt, so erhält man von den Disubstitutionsprodukten des Benzols drei parallel laufende Reihen, deren Glieder sich in einander überführen lassen.

Werden z. B. die drei Nitrotoluole: $C_6H_4(NO_2)CH_3$, oxydirt, so entstehen drei Nitrobenzoësäuren: $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, aus welchen durch Reduktion sich drei verschiedene Azobenzoësäuren: $C_6H_4(CO_2H)N_2C_6H_4(CO_2H)$, oder drei Amidobenzoësäuren: $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, erhalten lassen. Die drei Amidobenzoësäuren liefern mit salpetriger Säure drei verschiedene Diazobenzoësäuren: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N_2\\CO_2\end{matrix}\right\}$. Aus letzteren lassen sich drei Oxybenzoësäuren: $C_6H_4(OH)CO_2H$, drei Brombenzoësäuren: $C_6H_4.Br(CO_2H)$ und drei Jodbenzoësäuren: $C_6H_4.J(CO_2H)$, erhalten. Aus der folgenden Tabelle ergeben sich die Schmelzpunkte derjenigen hier genannten Verbindungen, welche aus dem bei 223° (I), dem bei 231° (II) und dem bei 238° (III) siedenden Nitrotoluol hervorgehen. Die zusammengehörigen Substanzen stehen untereinander.

	I.	II.	III.
Nitrotoluol	Sdp. 223°	Sdp. 231°	Sdp. 238°
Nitrobenzoësäure .	Schm. 147°	Schm. 141°	Schm. 238°
Azobenzoësäure . .	Schm. 237°	Zers.	Zers.
Amidobenzoësäure.	Schm. 145°	Schm. 174°	Schm. 187°,
Diazobenzoësäure .	Zers.	Zers.	Zers.,
Oxybenzoësäure . .	Schm. 156°	Schm. 200°	Zers.
Brombenzoësäure .	Schm. 148°	Schm. 153°	Schm. 251°
Jodbenzoësäure. . .	Schm. 157°	Schm. 187°	Schm. 256°.

Einzelne Glieder dieser Reihen hatte man früher zur Unterscheidung von den isomeren Verbindungen mit Bezeichnungen versehen, welche von Hauptrepräsentanten der entsprechenden Reihe herstammten. Man unterschied z. B. die aus der Salicylsäure herstammenden Körper als Salylverbindungen zum Unterschiede von den Dracylverbindungen, welche aus Abkömmlingen des Toluols (Dracyl, weil aus Drachenblut gewonnen) abgeleitet waren. Die Glieder der dritten Reihe wurden ohne Vorsilbe gebildet oder als „gewöhnliche“ Substitutionsprodukte bezeichnet:
Chlorsalylsäure, Gewöhnliche Chlorbenzoësäure, Chlordracylsäure.
Man unterschied auch die Reihen nach den Dikarbonsäuren des Benzols als Reihe der Phtalsäure, Reihe der Isophtalsäure und Reihe der Terephtalsäure.

Jetzt sind — nach dem Vorgange Körner's — für diese drei Reihen allgemein die Bezeichnungen Orthoreihe, Metareihe und Parareihe, und für deren einzelne Glieder die Vorsilben Ortho-, Meta-, Para- oder die abkürzenden Zeichen *o*-, *m*- und *p*- üblich geworden:

Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
Ortho-chlorbenzoësäure,	Meta-chlorbenzoësäure,	Para-chlorbenzoësäure,
o-Chlorbenzoësäure,	*m*-Chlorbenzoësäure,	*p*-Chlorbenzoësäure.

Die entsprechenden isomeren Glieder dieser drei Reihen zeigen im Allgemeinen ein sehr ähnliches Verhalten, jedoch auch andererseits in physikalischer und chemischer Beziehung einige bemerkenswerthe Unterschiede.

1. Die Orthoverbindungen sind gewöhnlich mit den Wasserdämpfen leichter flüchtig als die Isomeren; bei der Oxydation werden sie in der Regel in saurer Lösung vollständig zerstört (verbrannt), besonders wenn man Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Essigsäure als Oxydationsmittel anwendet. Ausserdem liefern die Orthoderivate, wenn die nöthigen Bedingungen dazu vorhanden sind, unter Austritt von Wasser vornehmlich leicht innere Anhydride und Kondensationsprodukte [1]). Die Wasserabspaltung erfolgt oft schon beim Erhitzen der betreffenden Substanzen für sich, leichter mit wasserentziehenden Mitteln (koncentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink). Z. B. geht von den drei Benzoldikarbonsäuren: $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H,\end{cases}$ nur die der Orthoreihe angehörende Verbindung, die Phtalsäure, beim Erhitzen in ihr inneres Anhydrid, das Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$, über, während die isomeren Substanzen: Isophtalsäure und Terephtalsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimiren. Bei einigen Amidosäuren der Orthoreihe erfolgt die Anhydridbildung mit solcher Leichtigkeit, dass die Säuren selbst in freiem Zustande nicht oder nur wenig bekannt sind, weil sie beim Zersetzen ihrer Salze sofort in ihre Anhydride übergehen. Zu derartigen Körpern gehört z. B. die *o*-Sulfamidobenzoësäure, aus welcher beim Versetzen des Kalisalzes: $C_6H_4\begin{cases}CO.OK\\SO_2.NH_2,\end{cases}$ mit Salzsäure sich nicht die freie Säure $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\SO_2.NH_2,\end{cases}$ sondern sofort ihr Anhydrid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2.NH\end{cases}$ abscheidet. Analoge Anhydride sind später bei der Besprechung der Ausgangsmaterialien für den künstlichen Indigo beschrieben.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten aromatischer primärer Diamine der Orthoreihe gegen Aldehyde, einbasische organische Säuren und salpetrige Säure, wodurch die ersteren sich scharf von ihren Isomeren unterscheiden. Lässt man Aldehyde auf Orthodiamine einwirken, so entstehen nach Ladenburg [2]) unter Austritt von Wasser sehr beständige einsäurige Basen, welche der Entdecker als Aldehydine bezeichnet:

$$\underset{\text{(o-Toluylendiamin)}}{C_7H_6(NH_2)_2} + 2\,\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_7H_6O} = 2\,H_2O + \underset{\text{(Tolubenzaldehydin)}}{C_7H_6(N.C_7H_6)_2}$$

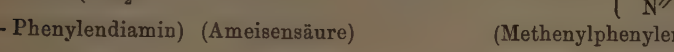
---

[1]) Vergl. besonders A. Baeyer, Ber. (1870) **3**, 63; Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 696. — [2]) Ber. (1877) **10**, 1126; (1878) **11**, 591, 1649.

Allerdings geben auch die isomeren Metadiamine und Paradiamine mit Aldehyden Kondensationsprodukte, dieselben werden jedoch durch Salzsäure leicht zersetzt und geben keine Salze. Dagegen reagiren die Aldehyde auch auf die salzsauren Salze der Orthodiamine und liefern unter Entwicklung von Salzsäure die Aldehydine. Aus diesem Grunde ist diese Reaktion geeignet, um nachzuweisen, ob ein Diamin der Orthoreihe angehört oder nicht.

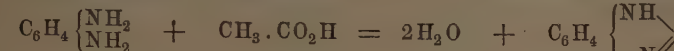
In analoger Weise verhalten sich die Orthodiamine zum Unterschiede von ihren Isomeren gegen einbasische organische Säuren und werden durch dieselben unter Abspaltung von Wasser in sogenannte Anhydrobasen verwandelt. (Ladenburg[1]).

(*o*-Phenylendiamin) (Ameisensäure) (Methenylphenylendiamin)



(*o*-Phenylendiamin) (Essigsäure) (Aethenylphenylendiamin)

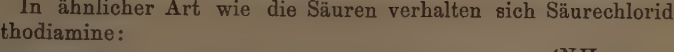
In ähnlicher Art wie die Säuren verhalten sich Säurechloride[2]) gegen Orthodiamine:



(*o*-Phenylendiamin) (*p*-Toluylsäurechlorid) (Anhydrotoluyldiamidobenzol)

Aus Meta- und Paradiaminen werden durch Säuren dergleichen Basen nicht gebildet.

Aus Orthodiaminen und salpetriger Säure werden nach Ladenburg[3]) eigenthümliche stickstoffhaltige Produkte erhalten, welche neuerdings von P. Griess[4]) Azimidoverbindungen genannt worden sind.



Orthodinitroverbindungen zeichnen sich vor den isomeren Körpern durch eine grosse Reaktionsfähigkeit aus, indem sie bei der Behandlung mit Alkalien, schwefligsauren Alkalien, Ammoniak oder primären Aminen leicht die eine Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe, die Sulfogruppe oder den Amidrest, resp. bei substituirten Aminen gegen den Imidorest austauschen. Nach dieser Methode wurde von Laubenheimer[5]) aus *o*-Dinitrobenzol *o*-Nitrophenol und *o*-Nitranilin, aus *o*-Dinitrochlorbenzol nitrochlorbenzolsulfonsaures Natrium dargestellt.

2. Das eigenthümliche Verhalten der Metaverbindungen spielt bei der Bereitung einiger Farbstoffe eine Rolle, indem nur die Modifikationen dieser Reihe, z. B. Resorcin, *m*-Phenylendiamin, aber nicht die isomeren Ortho- und Paraderivate technisch brauchbare Farbstoffe liefern.

3. Die Paraverbindungen besitzen einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, und sind daher leichter in festem Zustande zu erhalten:

---

[1]) Ber. (1875) **8**, 677; (1877) **10**, 1123; (1878) **11**, 826. — [2]) Hübner und Hanemann, ibid. (1877) **10**, 1712. — [3]) Ber. (1876) **9**, 219. — [4]) Ber. (1882) **15**, 1878. — [5]) Ber. (1876) **9**, 768, 1826; (1878) **11**, 1155; (1882) **15**, 597.

		Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
Dichlorbenzol	flüssig bei	— 19°	18°	54°
Dinitrobenzol	„ „	118°	90°	172°
Nitrochlorbenzol . .	„ „	33°	45°	83°
Bromanilin	„ „	32°	19°	64°

Einige Paraderivate gehen bei der Oxydation in Chinone über; mit Aldehyden oder Alkoholen liefern die Glieder der Parareihe keine Kondensationsprodukte vom Typus des Diamidotriphenylmethans [1]).

In der nebenstehenden Tabelle (S. 123) sind diejenigen Disubstitutionsprodukte [2]) des Benzols, welche bis jetzt technische Wichtigkeit erlangt haben, von ihren Isomeren durch gesperrten Druck hervorgehoben.

3. Trisubstitutionsprodukte.

Die Anzahl der isomeren Triderivate des Benzols richtet sich danach, ob die substituirenden Atome oder Atomgruppen gleich oder verschieden sind. Ist Identität derselben vorhanden, so giebt es 3 verschiedene Modifikationen der Triderivate, sind zwei Gruppen gleich, die dritte aber verschieden, so sind 6 Isomere möglich; die Zahl der letzteren beträgt 10, wenn alle drei eingetretenen Gruppen ungleichartig sind.

4. Bei den Tetrasubstitutionsprodukten, Pentasubstitutionsprodukten und Hexasubstitutionsprodukten des Benzols

sind die Verhältnisse ziemlich einfach, sobald die eingetretenen Atome oder Atomgruppen gleichartig sind. Von den Tetrasubstitutionsprodukten giebt es dann, wie bei den Diderivaten, mit denen derartige Tetrasubstitutionsprodukte vergleichbar sind, drei, von den Penta- und Hexaderivaten nur je eine Modifikation. Sind jedoch mehrere oder alle Atome oder Atomgruppen verschieden, so entstehen sehr zahlreiche isomere Derivate, deren Anzahl sich leicht

---

[1]) O. Fischer, Ber. (1880) 13, 807. — [2]) Ausführliche Zusammenstellungen der Glieder der drei isomeren Reihen s. Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen; E. Schrader, Beiträge zur Ortsbestimmung in der Benzolreihe, Königsberg 1876; Nölting, Inauguraldissert.; Jahresbericht für reine Chemie 1874, 465; Jahresber. 1875, 355; 1876, 362.

C_6H_4	Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
$(NO_2)_2$	*o*-Dinitrobenzol	*m*-Dinitrobenzol	*p*-Dinitrobenzol
NO_2, NH_2	*o*-Nitranilin	*m*-Nitranilin	p-Nitranilin
$(NH_2)_2$	*o*-Phenylendiamin	*m*-Phenylendiamin	*p*-Phenylendiamin
NH_2, SO_3H	*o*-Amidobenzolsulfosäure	*m*-Amidobenzolsulfosäure	Sulfanilsäure
NH_2, $N = N.C_6H_5$	Unbekannt	Unbekannt	Amidoazobenzol
$(SO_3H)_2$	*o*-Benzoldisulfosäure	*m*-Benzoldisulfosäure	*p*-Benzoldisulfosäure
OH, SO_3H	*o*-Phenolsulfosäure	*m*-Phenolsulfosäure	p-Phenolsulfosäure
$(OH)_2$	Brenzkatechin	Resorcin	Hydrochinon
NO_2, CH_3	*o*-Nitrotoluol	*m*-Nitrotoluol	*p*-Nitrotoluol
NH_2, CH_3	*o*-Toluidin	*m*-Toluidin	*p*-Toluidin
OH, CH_3	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol
OH, CO_2H	Salicylsäure	*m*-Oxybenzoësäure	*p*-Oxybenzoësäure
CH_3, CH_3	*o*-Xylol	*m*-Xylol	*p*-Xylol
$(CO_2H)_2$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

aus der Kekulé'schen Benzolformel ableiten lässt. Da diese komplicirten Substitutionsprodukte vor der Hand weder wissenschaftliches noch technisches Interesse haben, so kann die nähere Erörterung der Isomerieverhältnisse derselben hier wohl übergangen werden.

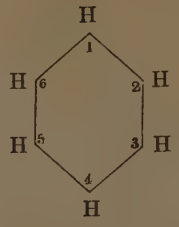
Ortsbestimmung.

Diejenigen Untersuchungen, welche sich damit beschäftigen, festzustellen, welche Wasserstoffatome des Benzols C_6H_6 durch Atome anderer Elemente ersetzt werden, bezeichnet man als Ortsbestimmungen. Handelt es sich nur darum zu ermitteln, welche Stellung z. B. in einem Disubstitionsprodukte die fremden, d. h. für Wasserstoff eingetretenen Atome in Bezug auf andere bekannte Disubstitutionsprodukte z. B. auf die drei Phtalsäuren einnehmen, so spricht man von relativer Ortsbestimmung. Es ist die Aufgabe der absoluten Ortsbestimmung, die Stellung festzustellen, welche die fremden Atome in dem Molekül der aromatischen Verbindung einnehmen. Ist eine solche Stellung für ein Glied einer Reihe festgestellt, deren einzelne Glieder durch relative Ortsbestimmungen in Beziehung zu einander gebracht sind, so kennt man auch die Konstitution der ganzen Reihe. Natürlich müssen die Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Gliedern einer Reihe bestehen, auf glatt verlaufenden Reaktionen beruhen. Um zu zeigen, in welcher Weise zahlreiche Disubstitutionsprodukte des Benzols unter einander zusammenhängen, möge nebenstehende Tabelle (S. 125) dienen.

Aus derselben ist ersichtlich, wie man z. B. von einem Dinitrobenzol zu einer Brombenzoësäure gelangen kann, ohne dass der Benzolrest C_6H_4 eine Aenderung erleidet. Dasjenige Bromtoluol, welches bei der Oxydation dieselbe Brombenzoësäure liefert, gehört dann mit dem obigen Dinitrobenzol in ein und dieselbe Reihe. In dieselbe Reihe würden das aus diesem Bromtoluol gebildete Xylol und die daraus erhaltene Toluylsäure und Phtalsäure gehören. Auf derartige Weise können also ein Dinitrobenzol und demnach auch Umwandlungsprodukte desselben, bei deren Bildung der Rest C_6H_4 unverändert bleibt, z. B. das daraus entstehende Nitranilin oder Phenylendiamin, durch relative Ortsbestimmung auf die derselben Reihe angehörende Phtalsäure bezogen werden. Das *o*-Dinitrobenzol entspricht demnach dem *o*-Nitranilin, dem *o*-Phenylendiamin, der *o*-Brombenzoësäure, dem *o*-Bromtoluol, der *o*-Phtalsäure u. s. w. Dasselbe gilt für die Meta- oder Parareihe.

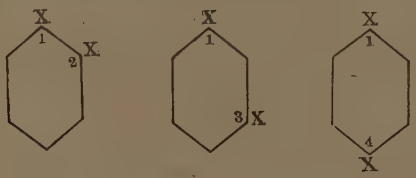
C6H5.CH3
C6H4 CH3 SO3H
C6H4 CH3 OH
C6H4 COOH OH
C6H4 COOH NH2
C6H4 COOH NO2
C6H4 CH3 NO2
C6H5.CH3
C6H5.COOH
C6H4 CH3 NH2
C6H4 CH3 Br
C6H4 COOH Br
C6H4 CH3 CH3
C6H4 CH3 COOH
C6H4 COOH COOH
C6H5.NO2
C6H4 NO2 NO2
C6H4 NO2 NH2
C6H4 NO2 Br
C6H4 NH2 Br
C6H4 Br Br
C6H4 NH2 NH2
C6H5.OH
C6H4 OH NO2
C6H4 OH NH2
C6H4 OH Br
C6H4 OH OH
C6H4 NO2 Cl
C6H4 NH2 Cl
C6H4 Br Cl
C6H4 NO2 J
C6H4 NH2 J
C6H4 J Cl
C6H4 Br J
C6H4 J J

Wir haben S. 102 und S. 118 gesehen, dass von den Disubstitutionsprodukten des Benzols drei Modifikationen existiren können, je nachdem in dem Schema:



die Wasserstoffatome 1 und 2, 1 und 3 oder 1 und 4 durch fremde Atome vertreten sind. Gelingt es nun aber, bei einer der obigen Verbindungen nachzuweisen, welche Stellung die beiden fremden mit C_6H_4 vereinigten Atome im Molekül haben, so ist auch die Stellung aller Glieder der ganzen Reihe aufgeklärt.

Die Resultate vieler sorgfältiger Versuche stimmen nun darin überein, dass in den sogenannten Orthoverbindungen die beiden mit fremden Atomen verbundenen Kohlenstoffatome benachbart, in den Metaverbindungen durch ein Kohlenstoffatom getrennt liegen und in den Paraverbindungen gegenüber gestellt sind. In den folgenden drei Schematen, welche der Einfachheit wegen an Stelle des S. 101 gebrauchten Benzolschemas angewendet sind, bedeuten XX die an Stelle von Wasserstoff eingetretenen Atome:



Ortho- Meta- Para-

Bezeichnet man die einzelnen Kohlenstoffatome mit Zahlen und nimmt den Stand eines substituirenden Atomes bei 1 an, so ergiebt sich für die

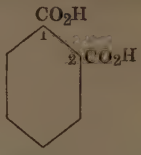
Orthoverbindungen die Stellung 1 . 2 oder 1 . 6,
Metaverbindungen „ „ 1 . 3 oder 1 . 5,
Paraverbindungen „ „ 1 . 4.

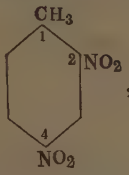
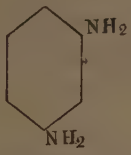
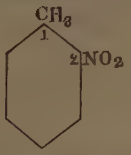
Von den Beweisen, welche zur Begründung dieser Behauptungen vorliegen, seien die hauptsächlichsten angeführt.

Zunächst hat man die absolute Stellung einiger Hauptrepräsentanten der drei Reihen ermittelt.

1. Die Phtalsäure besitzt die Stellung 1 . 2.

a. Die Phtalsäure ist ein Oxydationsprodukt des Naphtalins, dessen Konstitution später bewiesen ist, und kann daher wohl nichts Anderes als eine Orthodikarbonsäure des Benzols:

$C_6H_4\{[1]CO_2H, [2]CO_2H$ =  sein [Graebe][1].

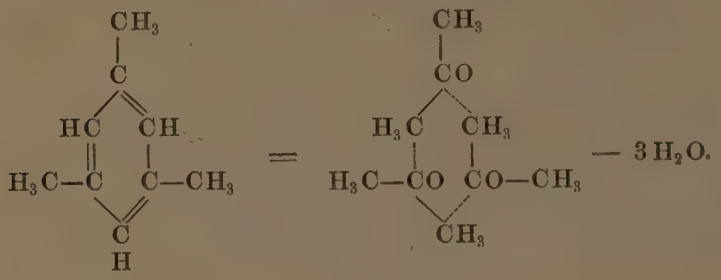
b. Das aus flüssigem (*o*) und festem (*p*) Nitrotoluol entstehende Dinitrotoluol besitzt die Konstitution  , weil, wie aus später angegebenen Gründen folgt, dem Para-nitrotoluol die Konstitution und dem aus Dinitrotoluol entstehenden Phenylendiamin die Konstitution:  [Wurster][2] zukommt. Demnach muss das aus Dinitrotoluol durch Elimination von NO_2 erhaltene flüssige Nitrotoluol die Konstitution:  besitzen. Da nun dieses Nitrotoluol in *o*-Toluidin und dann in Ortho-toluylsäure und Phtalsäure [Weith][3] überführbar ist, ferner in Ortho-kresol und Salicylsäure[4], so ist in allen diesen Verbindungen die Stellung 1 . 2 anzunehmen (Nölting).

---

[1] Ann. (1869) **149**, 22. — [2] Ber. (1874) **7**, 148, 213. — [3] Ibid. (1873) **6**, 418; (1874) **7**, 1057. — [4] Kekulé, Ber. (1874) **7**, 1006.

2. Die Isophtalsäure besitzt die Stellung 1 . 3 (= 1 . 5).

Dieses ergiebt sich aus der Konstitution des Mesitylens. Baeyer[1]) schloss aus der Bildungsweise des Mesitylens aus Aceton und wasserentziehenden Mitteln, dass in diesem Kohlenwasserstoff die drei Methylgruppen eine symmetrische Lage haben müssen:



Diese Vermuthung wurde durch eine Untersuchung von Ladenburg[2]) bestätigt. Letzterer wies die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome in dem Mesitylen und mithin auch die symmetrische Lage der Methylgruppen in folgender Weise nach: Das von Hofmann[3]) entdeckte Dinitromesitylen, dessen Konstitution man durch die Formel:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}O_2\overset{c}{H}$$

ausdrücken kann, liefert bei der Reduktion das von Maule[4]) erhaltene Nitromesidin. Nimmt man an, dass in dem letzteren die NO_2-Gruppe bei *b* reducirt ist, so erhält es die Formel:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H_2\overset{c}{H}.$$

Aus diesem Nitromesidin entsteht eine Acetverbindung, welche beim Nitriren in Dinitroacetmesidin:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2NH(\overset{b}{C}H_3.CO)\overset{c}{N}O_2,$$

übergeht, woraus durch Kochen mit Salzsäure ein Dinitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H_2\overset{c}{N}O_2,$$

erhalten werden kann. Da dieser Körper mit salpetriger Säure in ein Dinitromesitylen:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{H}\overset{c}{N}O_2,$$

---

[1]) Ann. (1866) **140**, 306. — [2]) Ibid. (1875) **179**, 163. — [3]) Ibid. (1849) **71**, 121. — [4]) Ann. (1849) **71**, 137.

verwandelt werden kann, welches mit dem aus Mesitylen direkt erhaltenen identisch ist, so ist die Gleichwerthigkeit von b und c bewiesen. Ersetzt man nun ferner in dem Nitromesidin:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H_2\overset{c}{H},$$

die Amidogruppe durch Wasserstoff, so wird ein Nitromesitylen:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{H}\overset{c}{H},$$

gewonnen, welches mit dem von Fittig und Storer[1]) aus Mesitylen direkt dargestellten Nitromesitylen identisch ist. Durch Reduktion entsteht daraus Mesidin:

$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}H_2\overset{b}{H}\overset{c}{H},$$

aus diesem mit Eisessig Acetmesidin, welches mit Salpetersäure in Nitroacetmesidin übergeführt werden kann. Letzterem muss die Formel:

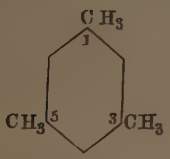
$$C_6(CH_3)_3NH(\overset{a}{C_2}H_3O)\overset{b}{N}O_2\ \overset{c}{H} \text{ gleich}$$
$$C_6(CH_3)_3NH(\overset{a}{C_2}H_3O)\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{N}O_2$$

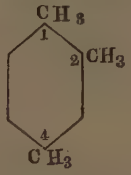
zukommen, da ja nach der obigen Erörterung $b = c$ ist. Da nun dieses Nitroacetmesidin durch Erhitzen mit Salzsäure in gewöhnliches Nitromesidin verwandelt werden kann, mithin

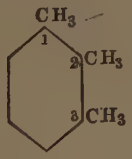
$$C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}H_2\overset{b}{N}O_2\overset{c}{H} \text{ gleich } C_6(CH_3)_3\overset{a}{N}O_2\overset{b}{N}H_2\overset{c}{H}$$

ist, so ist auch die Gleichwerthigkeit von a und b, mithin die Gleichwerthigkeit aller drei Wasserstoffatome in dem Mesitylen bewiesen.

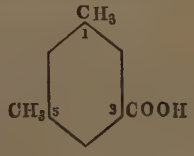
Die drei Wasserstoffatome können aber nur dann gleichwerthig sein, wenn die drei Methylgruppen in dem Mesitylen eine symmetrische Lage haben, wenn also dem Mesitylen von den drei überhaupt für ein Trimethylbenzol möglichen Formeln:





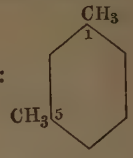


die erste zukommt. Bei der Oxydation des Mesitylens wird zunächst eine Methylgruppe desselben in die Karboxylgruppe übergeführt, und

eine Säure von der Formel: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[5]CH_3\\[3]CO_2H\end{cases}$ =  er-

[1]) Ann. (1868) **147**, 1.

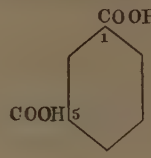
halten, welche man als Mesitylensäure bezeichnet. Letztere geht bei der Destillation mit Kalk unter Abspaltung von Kohlensäure in Di-



methylbenzol (*m*-Xylol) über, welches nur die Konstitution:

haben kann. Da nun das *m*-Xylol bei der Oxydation in die als Isophtalsäure bezeichnete Benzoldikarbonsäure verwandelt wird, so muss

die Isophtalsäure die Formel:



besitzen.

3. Die Para-brombenzoësäure besitzt die Stellung 1 . 4.

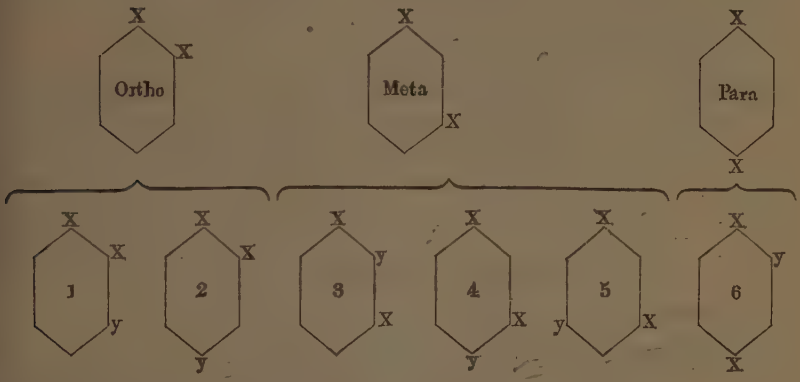
Nach den Beobachtungen von Hübner und Petermann liefert die Meta-brombenzoësäure zwei verschiedene Nitrobrombenzoësäuren, welche in zwei verschiedene Amidobrombenzoësäuren und hieraus in dieselbe Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) übergeführt werden können. Dieses kann nur dann stattfinden, wenn weder die Amidogruppe in der Anthranilsäure noch das Bromatom in der Meta-brombenzoësäure die Stellung 4 (die Karboxylgruppe = 1 gesetzt) einnehmen. Es folgt dieses auch daraus, dass die Amidogruppen in den beiden auf obige Weise erhaltenen Amidobenzoësäuren (Anthranilsäure) in Bezug auf die Karboxylgruppe symmetrisch liegen, und dass auch ein Wasserstoffatom existirt, welches mit dem Bromatom der Meta-brombenzoësäure zu der Karboxylgruppe symmetrisch liegt (Beweis von Wroblewsky). Demnach wird auch die aus Anthranilsäure darstellbare Brombenzoësäure (Ortho-brombenzoësäure) das Bromatom nicht an der Stelle 4 besitzen können. Hieraus folgt, dass nur der Para-brombenzoësäure

die Konstitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]Br\end{cases}$ =

zukommen kann.

Ausser diesen Beweisen, von denen jeder die Stellung eines Repräsentanten einer der drei Reihen und somit auch die Stellung aller Glieder einer betreffenden Reihe kennen lehrt, existiren noch zwei andere von Körner und von Griess gefundene Beweise, welche die Konstitution von je drei isomeren Disubstitutionsprodukt-

ten des Benzols feststellen. Diese Beweise beruhen auf folgender, schon früher gelegentlich erwähnter Thatsache. Aus den drei Disubstitutionsprodukten des Benzols, welche zwei gleichartige Atome oder Atomgruppen ($2x$) enthalten, entstehen bei Einführung eines neuen gleichartigen Atoms oder Atomkomplexes (x) drei isomere Trisubstitutionsprodukte, bei Einführung eines neuen ungleichartigen Atoms oder einer Atomgruppe (y) sechs isomere Substitutionsprodukte. Und zwar bilden sich in letzterem Falle aus einer *Ortho*verbindung mit zwei gleichartigen Atomen oder Gruppen zwei, aus einer *Meta*verbindung drei Modifikationen, aus einer *Para*verbindung eine Modifikation:



Ist $y = x$, so ist natürlich $1 = 3$ und
$2 = 4 = 6$,

so dass nur 1, 2 und 5 verschieden sind.

Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen der Konstitution und der Anzahl sowohl der aus Disubstitutionsprodukten gebildeten Triderivate als auch umgekehrt der aus Triderivaten erzeugten Disubstitutionsprodukte.

a. Jedes Diderivat des Benzols mit zwei gleichartigen, von Wasserstoff verschiedenen Atomen oder Atomgruppen, welches bei der Einführung eines neuen Atoms oder einer neuen Atomgruppe in zwei isomere Triderivate übergeht, gehört der Orthoreihe an; dasjenige, welches drei isomere Triderivate liefert, ist eine Metaverbindung; das nur ein Triderivat gebende ist ein Parakörper.

b. Umgekehrt ist dasjenige Disubstitutionsprodukt des Benzols mit zwei gleichartigen Atomen oder Atomgruppen, welches nur aus einem Triderivat mit zwei gleichartigen Gruppen oder Atomen gebildet wird, ein Paraderivat, dasjenige, welches aus zwei solchen

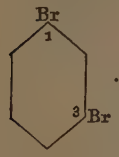
Trisubstitutionsprodukten entsteht, gehört der Orthoreihe, und das aus dreien erzeugte der Metareihe an.

c. Ein Triderivat mit gleichartigen Atomen oder Atomgruppen, welches aus drei Disubstitutionsprodukten darstellbar ist, muss die Konstitution 1 . 3 . 4 besitzen, das aus zwei Disubstitutionsprodukten erhalten werden kann, muss 1 . 2 . 3 sein, und endlich kann die Substanz von der Konstitution 1 . 3 . 5 nur aus einem Diderivat bereitet werden.

Diese Ueberlegungen bilden die Grundlage für die Beweise von Körner und Griess, an welche sich noch ein neuerdings von Nölting mitgetheilter anschliesst.

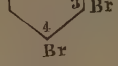
4. Beweis von Körner[1]).

Das bei 219° siedende Dibrombenzol gehört der Metareihe an, weil es beim Nitriren in zwei verschiedene Nitrodibrombenzole (Schmelzp. 61,6° und 82,6°) verwandelt werden kann und aus einem dritten (Schmelzp. 104,5°) darstellbar ist. Seine Konstitution ist daher



. Das aus diesem Dibrombenzol gebildete, bei 61,6° schmelzende Nitrodibrombenzol geht — bei Ersatz der Nitrogruppe durch Brom — in das von Mitscherlich entdeckte α-Tribrombenzol (Schmelzp. 44°; Siedep. 275°) über, welches auch aus o-Dibrombenzol und p-Dibrombenzol entsteht und daher die Konstitution

1 . 3 . 4 (= 1 . 2 . 4):



haben muss.

In ganz analoger Weise zeigte Körner, dass dem Orthodibrombenzol (Schmelzp. — 1°; Siedep. 223°) die Konstitution 1 . 2 und dem Para-dibrombenzol (Schmelzp. 89,3°; Siedep. 218,5°) die Konstitution 1 . 4 zukommen müsse; ferner ergab sich für das nur aus einem Dibrombenzol zu gewinnende β-Tribrombenzol (Schmelzp. 119,6°; Siedep. 278°) die Stellung 1 . 3 . 5 und für ein neues, bei 87,4° schmelzendes Tribrombenzol (γ-), das aus zwei Dibrombenzolen erhalten werden konnte, die Stellung 1 . 2 . 3.

---

[1]) Gazz. chim. it. 4, 305; Jahresber. 1875, 299; Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1876).

5. Beweis von Griess[1]).

Ortho-nitrobenzoësäure wird beim Nitriren mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Styphninsäure und drei verschiedene Dinitrobenzoësäuren verwandelt. Letztere schmelzen bei 177°, 179° und 202°, und verhalten sich bei der Reduktion wie folgt. Die bei 177° schmelzende Dinitrobenzoësäure wird durch Zinn und Salzsäure in α-Diamidobenzoësäure übergeführt, aus welcher durch Destillation das bei 140° schmelzende Phenylendiamin entsteht. Die beiden anderen Isomeren liefern mit Zinn und Salzsäure keine Diamidobenzoësäuren, sondern sofort, und zwar jede, das bei 63° schmelzende Phenylendiamin. Letzteres entsteht auch, wenn man die aus Metanitrobenzoësäure darstellbare Dinitrobenzoësäure (Schmelzp. 204°) in die entsprechende (δ-) Diamidobenzoësäure überführt und letztere mit Baryt destillirt. Erhitzt man hingegen die den beiden hier nicht erwähnten Dinitrobenzoësäuren — davon ist eine (ε) bekannt, die andere unbekannt — entsprechenden Diamidobenzoësäuren, so entsteht aus beiden das bei 99° schmelzende Phenylendiamin. Da nun das letztere aus zwei Triderivaten mit zwei gleichartigen und einer ungleichartigen Gruppe gebildet wird, so ist es ein *Ortho*derivat; das aus drei Triderivaten erhaltene, bei 63° schmelzende Phenylendiamin gehört der *Meta*reihe an und das aus einem Triderivat erzeugte, bei 140° schmelzende Phenylendiamin ist *Para*diamidobenzol.

6. Beweis von Nölting[2]).

Von dem Metaxylol leiten sich drei isomere Nitroxylole, drei Xylidine und drei Xylenole ab, von dem Orthoxylol je zwei Isomere, von dem Paraxylol nur ein Nitroxylol, ein Xylidin und ein Xylenol. Daher haben die Methylgruppen in dem Metaxylol die Stellung 1 . 3, im Orthoxylol die Stellung 1 . 2 und in dem Paraxylol die Stellung 1 . 4. Da nun die drei Xylole durch Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in die drei Phtalsäuren umgewandelt werden und zwar das Metaxylol in Isophtalsäure, Orthoxylol in gewöhnliche Phtalsäure und Paraxylol in Terephtalsäure, so haben auch die Karboxylgruppen in diesen Säuren dieselbe Stellung, wie die Methylgruppen der Xylole, aus welchen sie entstehen.

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1223; Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, 3, 607. — [2]) Ber. (1885) 18, 2687.

Absolute Ortsbestimmung der isomeren Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Für die Bestimmung der Stellungen von drei oder mehreren in das Molekül des Benzols eingetretenen Atomen oder Atomgruppen gelten dieselben allgemeinen Principien, wie bei den Disubstitutionsprodukten, und darf hier wohl von einer weiteren Erörterung derselben um so mehr abgesehen werden, als erstens bisher nur verhältnissmässig wenige jener Derivate dargestellt und auf ihre Konstitution untersucht sind, und zweitens diese Körper vor der Hand nur theoretisches Interesse bieten. Im Allgemeinen sei hier nur bemerkt, dass man, um die Konstitution jener Substanzen aufzuklären, dieselben auf Körper, meistens Disubstitutionsprodukte, von bekannter Konstitution zu beziehen sucht.

Bezeichnung der isomeren Substitutionsprodukte des Benzols.

Wir haben oben kennen gelernt, dass die drei parallel laufenden Reihen von Disubstitutionsprodukten des Benzols heute allgemein als Orthoreihe, Metareihe und Parareihe bezeichnet werden, ferner, dass man deren einzelne Glieder entweder mit den Vorsilben Ortho-, Meta-, Para- versieht oder mit deren Abkürzungen *o*-, *m*-, *p*-. Ausserdem ist es jetzt ebenso allgemein üblich geworden, an Stelle dieser Bezeichnungen, welche nur den Zusammenhang der einzelnen Glieder einer Reihe unter sich angeben (vergl. relative Ortsbestimmung), die Orte der substituirenden Atome oder Atomgruppen durch Zahlen (bei Benzol 1 bis 6) auszudrücken, welche man entweder vor die Namen oder vor, hinter, unter oder in die Formeln der Substanzen hineinschreibt. Bei den Disubstitutionsprodukten giebt man dabei dem einen der eingetretenen Atome, resp. Atomgruppen die Ziffer 1 und dem anderen in der Orthoreihe die Zahl 2 oder 6, in der Metareihe die Zahl 3 oder 5 und in der Parareihe die Zahl 4. Isomere Benzolderivate von unbekannter oder nur theilweise bekannter Konstitution versieht man auch öfter mit den Buchstaben des griechischen Alphabets: α, β, γ etc.

Wir haben demnach z. B. für die isomeren Dioxybenzole: $C_6H_4(OH)_2$, folgende verschiedene Bezeichnungen und Formeln:

Brenzkatechin.	Resorcin.	Hydrochinon.
Ortho-dioxybenzol.	Meta-dioxybenzol.	Para-dioxybenzol.
o-Dioxybenzol.	*m*-Dioxybenzol.	*p*-Dioxybenzol.
α-Dioxybenzol.	*β*-Dioxybenzol.	*γ*-Dioxybenzol.
1.2. Dioxybenzol	1.3. Dioxybenzol.	1.4. Dioxybenzol.
1 . 2 . $C_6H_4(OH)_2$	1 . 3 . $C_6H_4(OH)_2$	1 . 4 . $C_6H_4(OH)_2$
$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[2]OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]OH\end{cases}$
$C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\OH(2)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\OH(3)\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}OH(1)\\OH(4)\end{cases}$
$C_6H_4.OH_{[1]}.OH_{[2]}$	$C_6H_4.OH_{[1]}.OH_{[3]}$	$C_6H_4.OH_{[1]}.OH_{[4]}$
etc.	etc.	etc.

In diesem Werke sind entweder die Vorsilben Ortho-, Meta-, Para-, resp. *o*-, *m*- und *p*- oder Formeln wie $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[2]OH\end{cases}$ gebraucht, in welchen die die Orte angebenden Zahlen, in eckigen Klammern eingeschlossen, zwischen den Benzolrest und die eintretenden Atome resp. Atomgruppen geschrieben sind.

Zur näheren Bezeichnung der Tri-, Tetraderivate etc. kann man sich ebenfalls der Vorsilben Ortho-, Meta- und Para-, der Buchstaben des griechischen Alphabets oder der Formeln mit Zahlen bedienen. Man hat z. B.:

α-Dichlorbenzoësäure = Meta-para-dichlorbenzoësäure

$$= m\text{-}p\text{-Dichlorbenzoësäure} = C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]Cl\\[4]Cl\end{cases}.$$

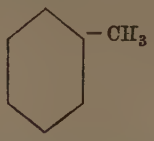
Bei diesen Derivaten, bei welchen die Atome meistens ungleichartig sind, ist besonders darauf zu achten, dass nur in sehr seltenen Fällen bei den Orthoderivaten die Stellung 1 . 2 = 1 . 6 und bei den Metaderivaten 1 . 3 = 1 . 5 ist.

Sind die eingetretenen Atome oder Atomgruppen bei den Tri- und Tetraderivaten gleichartig, so bezeichnet man bei den ersteren auch die 1 . 2 . 3-Derivate als „benachbart“, die 1 . 2 . 4-Derivate als „unsymmetrisch“ und die 1 . 3 . 5-Derivate als „symmetrisch“. Ganz analog werden bei den Tetrasubstitutionsprodukten die 1.2.3.4-Derivate „benachbart“, die der 1 . 2 . 4 . 5-Reihe „symmetrisch“, die der 1 . 2 . 3 . 5-Reihe „unsymmetrisch“ genannt.

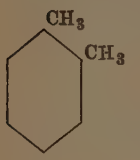
Konstitution der Homologen des Benzols.

Die Konstitution der Homologen des Benzols, welche den Benzolkern nur einmal enthalten, ergiebt sich nach den obigen Betrach-

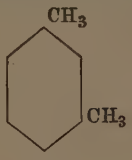
tungen von selbst. Der einfachste Körper dieser Art ist der Kohlenwasserstoff Toluol: C_7H_8, dessen Formel sich also von der des Benzols: C_6H_6, um die Differenz CH_2 unterscheidet. Das Toluol ist ein Monomethylbenzol: $C_6H_5.CH_3$, wie sich aus seiner Synthese ergiebt, und besitzt demnach die Konstitution:



Das nächst höhere Glied der Reihe der Homologen des Benzols, der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} ist in den vier der Theorie nach möglichen Modifikationen bekannt. Dieselben bestehen nämlich aus den drei Dimethylbenzolen (Xylolen) und dem Aethylbenzol:

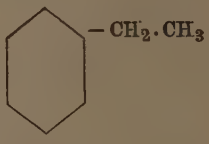


o-Xylol



m-Xylol

p-Xylol



Aethylbenzol.

Durch Vermehrung oder Verlängerung der Seitenketten entstehen Trimethylbenzole, Methyläthylbenzole, Propylbenzole u. s. w.

Konstitution der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Benzolkernen.

Ausser dem Benzol und denjenigen Kohlenwasserstoffen, welche sich aus demselben durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Alkoholradikale der Fettreihe ableiten, mithin derjenigen Körper, welche wir soeben als Homologe des Benzols (mit der Differenz CH_2) bezeichnet haben, kennt man eine Reihe von aromatischen und fettaromatischen Kohlenwasserstoffen, in denen der Benzolkern mehr als einmal vorhanden ist. Die Benzolkerne dieser Verbindungen können 1. durch Vermittelung von Resten der Fettkörperreihe zusammenhängen, wie z. B. in dem Diphenyl-, Triphenyl- und auch in dem Tetraphenylmethan; oder sie können 2. direkt mit einander vereinigt sein, wie in dem Diphenyl, Diphenylbenzol oder Triphenylbenzol:

Diphenylmethan . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2$	Diphenyl	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$
Triphenylmethan .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH$	Diphenylbenzol . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C_6H_4$
Tetraphenylmethan .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C$	Triphenylbenzol . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C_6H_3$

Die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe ergiebt sich aus deren Bildungsweisen und braucht daher hier nicht weiter erörtert zu werden.

Man kennt jedoch noch 3. eine sehr charakteristische Gruppe von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit hohem Kohlenstoffgehalt, welche zwei und mehr Benzolkerne in sehr enger Lagerung enthalten, und welche man auch jetzt häufig als Kohlenwasserstoffe mit kondensirten Benzolkernen bezeichnet. Während die beiden ersten Gruppen von dem Benzol und dessen Homologen sich um die Differenz C_6H_4 unterscheiden, tritt hier die Differenz C_4H_2 auf. Man hat z. B. die Reihe:

Benzol . . .	C_6H_6,
Naphtalin . .	$C_{10}H_8$,
Phenanthren .	$C_{14}H_{10}$,
Chrysen . . .	$C_{18}H_{12}$,
Picen	$C_{22}H_{14}$.

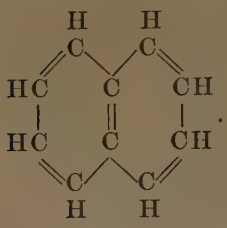
Von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen mit kondensirten Benzolkernen soll hier nur die Konstitution der wichtigsten und im Steinkohlentheer vorkommenden: Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Chrysen, besprochen werden.

Konstitution des Naphtalins.

Von den bisher aufgestellten Konstitutionsformeln des Naphtalins: $C_{10}H_8$, ist jetzt fast allgemein die folgende von Erlenmeyer[1]) zuerst gegebene angenommen, nachdem Graebe[2]) dieselbe durch einige Beweise gestützt hat:

---

[1]) Ann. (1866) **137**, 346 (Anm). — [2]) Ibid. (1869) **149**, 20. Vergl. auch Wichelhaus, Ber. (1869) **2**, 197; Claus, Ber. (1882) **15**, 1405; O. Widnmann, ibid. (1882) **15**, 2163 (Anm.); R. Meyer, Ber. (1882) **15**, 1826.



Nach dieser Anschauung besteht das Naphtalin aus zwei Benzolresten, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen. Von den acht Wasserstoffatomen sind je vier gleichwerthig.

Zur Begründung dieser Annahme liegen folgende Beweise vor. Naphtalin und viele seiner Derivate gehen bei der Oxydation in Phtalsäure (Benzoldikarbonsäure) oder substituirte Phtalsäuren über. Hieraus folgt das Vorhandensein von einem Benzolkern in dem Naphtalin. Letzteres wird auch dadurch bewiesen, dass Phenylbutylenbromid: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$, beim Ueberleiten in Dampfform über schwach rothglühenden Aetzkalk in Naphtalin verwandelt wird [Aronheim][1]):

$$C_{10}H_{12}Br_2 - 2HBr - H_2 = C_{10}H_8.$$

Ferner erhielt v. Pechmann[2]) durch Behandeln von Benzylacetessigäther mit koncentrirter Schwefelsäure ein Derivat des Naphtalins, nämlich Dihydronaphtoësäure.

Die Existenz von zwei Benzolkernen im Naphtalin geht aus folgenden Beobachtungen hervor: 1. Das bei der Nitrirung von Naphtalin entstehende Nitronaphtalin: $C_{10}H_7.NO_2$, wird bei der Oxydation in Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, verwandelt, und folgt hieraus, wie schon oben erwähnt, dass in dem Nitronaphtalin und also auch in dem Naphtalin ein Benzolkern vorhanden ist. Da nun dasselbe Nitronaphtalin bei der Reduktion in α-Amidonaphtalin: $C_{10}H_7.NH_2$, übergeht, welches zu Phtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, oxydirt werden kann, so folgt, dass das Naphtalin zwei Benzolkerne enthalten muss (Graebe][3]).

2. Das Dichlornaphtochinon: $C_{10}H_4Cl_2O_2$, wird nach Graebe bei der Oxydation in Phtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, verwandelt. Es sind daher die beiden Chloratome und die beiden Sauerstoffatome mit denjenigen vier Kohlenstoffatomen verbunden, welche der Oxydation

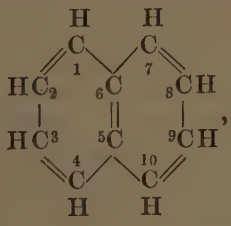
[1]) Ber. (1873) 6, 67. — [2]) Ber. (1883) 16, 516; vergl. auch A. Baeyer und W. H. Perkin (jun.), Ber. (1885) 18, 448. — [3]) Arch. des scienc. phys. et nat. (1880) 3, 27.

unterliegen, und kann man deshalb dem Dichlornaphtochinon die Formel: $C_6H_4 . C_4Cl_2O_2$ geben. Lässt man Phosphorchlorid auf das Dichlornaphtochinon einwirken, so entsteht Pentachlornaphtalin, indem die beiden Sauerstoffatome des Dichlornaphtochinons durch zwei Chloratome ersetzt werden, und gleichzeitig ein Wasserstoffatom substituirt wird; wir haben daher für das Pentachlornaphtalin die Formel: $C_6H_3Cl . C_4Cl_4$. Da das letztere zunächst in Tetrachlornaphtochinon [1]) und dann in Tetrachlorphtalsäure: $C_6Cl_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ durch Oxydation übergeführt werden kann, so müssen auch die vier an die vier Chloratome gebundenen Kohlenstoffatome mit zwei Kohlenstoffatomen des ersten Benzolkerns einen Benzolring bilden. Das Naphtalin enthält demnach zwei Benzolkerne. Seine Konstitution und die der hier angeführten Derivate lässt sich auch durch folgende Formeln ausdrücken:

Naphtalin	$C_4H_4 . C_2 . C_4H_4$
Dichlornaphtochinon . .	$C_4H_4 . C_2 . C_4Cl_2O_2$
Phtalsäure	$C_4H_4 . C_2 . (CO_2H)_2$

Dichlornaphtochinon . . .	$C_4Cl_2O_2 . C_2 . C_4H_4$
Pentachlornaphtalin . . .	$C_4Cl_4 . C_2 . C_4H_3Cl$
Tetrachlornaphtochinon . .	$C_4Cl_4 . C_2 . C_4H_2O_2$
Tetrachlorphtalsäure . . .	$C_4Cl_4 . C_2 . (CO_2H)_2$

Die Anzahl der Substitutionsprodukte ist bei dem Naphtalin ungleich grösser als bei dem Benzol. Bezeichnet man die Kohlenstoffatome der beiden Benzolkerne mit den Zahlen 1 bis 10:



so ergiebt sich, dass schon zwei isomere Monosubstitutionsprodukte möglich sind, je nachdem z. B. das an 1 oder das an 2 gebundene Wasserstoffatom substituirt ist. Von Disubstitutionsprodukten des Naphtalins mit gleichartigen an Stelle von Wasserstoff getretenen Atomen müssen zehn isomere Modifikationen möglich sein und zwar:

---

[1]) Claus u. v. d. Lippe, Ber. (1883) **16**, 1018.

a. wenn die Substitution in einem Benzolrest erfolgt ist:

1 . 2, 1 . 3, 1 . 4, 2 . 3,

b. wenn die Substitution an beiden Kernen gleichzeitig stattgefunden hat:

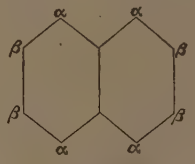
1 . 7, 1 . 8, 1 . 9, 1 . 10, 2 . 8, 2 . 9.

Sind die eingetretenen Atome oder Atomgruppen jedoch verschieden, so sind der Theorie nach 14 isomere Diderivate möglich, da bei den Stellungen 1 . 2, 1 . 3, 1 . 8 und 1 . 9 es nicht gleichgültig sein kann, ob das eine der Atome bei 1 oder bei 2, 3, 8 oder 9 steht.

Bei Gleichheit der für Wasserstoff eingetretenen Atome oder Gruppen giebt es von:

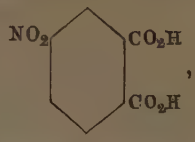
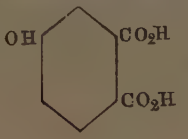
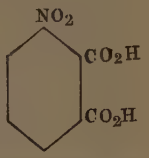
Triderivaten . . .	14	Isomere
Tetraderivaten . .	22	„
Pentaderivaten . .	14	„
Hexaderivaten . .	10	„
Heptaderivaten . .	2	„
Oktoderivaten . .	1	„

Man bezeichnet bei dem Naphtalin diejenigen Kohlenstoffatome, welche sich zu dem einen den beiden Kernen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatom in der Ortho-, zu dem anderen in der Metastellung befinden, mit α, dagegen diejenigen, welche sich zu einem gemeinschaftlichen Kohlenstoffatom in der Meta-, zu dem anderen in der Parastellung befinden, mit β und hat demnach:



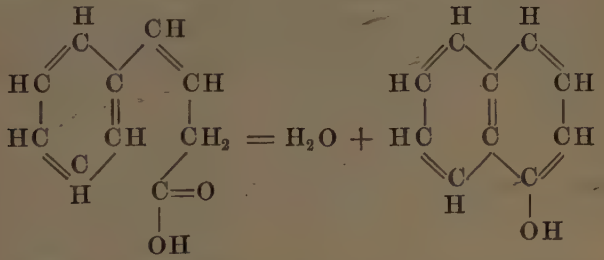
Von mehreren Monosubstitutionsprodukten sind je zwei Modifikationen dargestellt worden, welche dann durch die Bezeichnungen α- und β- unterschieden werden. F. Reverdin und E. Nölting[1]) zeigten, dass den α-Derivaten des Naphtalins die oben angegebene Formel zukommt, in folgender Weise. Das α-Nitronaphtalin geht nach Beilstein und Kurbatow[2]) bei der

[1]) Ber. (1880) **13**, 36; ferner Dieselben über die Konstitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Basel, Genf und Lyon (H. Georg) 1880; vergl. Merz, Zeitschr. (1868) N. F. **4**, 399; Wichelhaus, Ann. (1869) **152**, 311; Liebermann und Dittler, Ann. (1876) **183**, 228; Atterberg, Ber. (1876) **9**, 1734; Stenhouse und Groves, Ann. (1877) **189**, 145. — [2]) Ber. (1879) **12**, 688.

Oxydation in die bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure über. Die letzterer isomere, von O. Miller[1]) entdeckte, bei 160° schmelzende Nitrophtalsäure hat die Konstitution:  , weil sie mit einer Oxyphtalsäure[2]) in Beziehung gebracht werden kann, welche die Formel:  besitzt. Demnach kommt der bei 212° schmelzenden Nitrophtalsäure (s. o.) das Schema: 

und mithin allen α-Derivaten die in der oben gegebenen Formel ertheilte Stellung zu.

Die Konstitution der α-Naphtalinderivate ergiebt sich auch aus einer Beobachtung von Fittig und H. Erdmann[3]), nach welcher Phenylisokrotonsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser sich theilweise in α-Naphtol umwandelt:



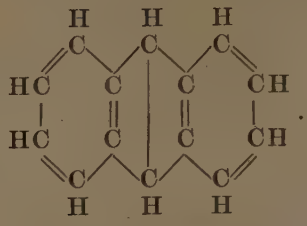
(Phenylisokrotonsäure) (α-Naphtol)

Bei den im Folgenden beschriebenen Naphtalinmonoderivaten sind diejenigen, deren Konstitution aufgeklärt ist, mit α- oder β- bezeichnet. Man hat jedoch auch Naphtalinderivate nur zum Zweck der Unterscheidung von Isomeren ohne Rücksicht auf ihre Konstitution in derselben Art, nämlich durch Vorsetzung der Buchstaben des kleinen griechischen Alphabetes α, β, γ, δ, etc. benannt. Um Verwechselungen zu vermeiden, sind in allen solchen Fällen in diesem Werke die Buchstaben des grossen griechischen Alphabetes *A*, *B*, *Γ* etc. gewählt worden.

[1]) Ber. (1878) **11**, 393, 1191. — [2]) Schall, Ber. (1879) **12**, 834. — [3]) Ann. (1885) **227**, 245.

Konstitution des Anthracens.

Man nimmt an, dass in dem Anthracen: $C_{14}H_{10}$, drei Benzolkerne vorhanden sind und giebt dem Kohlenwasserstoff folgende Konstitutionsformel [1]):



Zunächst wird durch die Bildung von Phtalsäure aus einigen Anthracenderivaten und besonders umgekehrt durch die Bildung einiger Anthracenderivate aus Phtalsäure und Benzol oder Benzolderivaten [2]) (z. B. von Anthrachinon aus Benzol und Phtalsäurechlorid, Alizarin aus Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid) bewiesen, dass in dem Anthracen zwei Benzolkerne vorkommen, welche durch die Gruppe: $\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$ verbunden sind, und ferner, dass diese Gruppe mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des einen Benzolkerns verbunden ist. Dem Anthracen kommt demnach die Konstitution:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH\\|\\[2]CH\end{matrix}\right\}C_6H_4 \text{ zu.}$$

Neuere Versuche von C. Loring Jackson und J. Fleming White [3]) und von H. v. Pechmann [4]) haben aber weiter gezeigt, dass die Gruppe $\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$ sich an beiden Benzolkernen in der Orthostellung befindet, dass mithin das Anthracen die Formel:

---

[1]) Graebe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 313; Kekulé und Franchimont, Ber. (1872) **5**, 908; Fittig und Ostermayer, ibid. (1872) **5**, 936; van Dorp, ibid. (1872) **5**, 1070; Graebe, ibid. (1873) **6**, 63; Zincke, ibid. (1873) **6**, 137; Staedel, ibid. (1873) **6**, 178. — [2]) Schunck, Ann. (1848) **66**, 189; Gerhardt und Laurent, Compt. rend. (1849) 222; Wolff und Strecker, Ann. (1850) **75**, 12; Baeyer und Caro, Ber. (1874) **7**, 972; Behr und van Dorp, ibid. (1874) **7**, 16, 578; Weith und Bindschedler, ibid. (1874) **7**, 1106; J. Piccard, ibid. (1874) **7**, 1785; W. Hammerschlag, ibid. (1878) **11**, 82. — [3]) Ibid. (1879) **12**, 1965. — [4]) Ber. (1879) **12**, 2124.

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH[1]\\ |\\ [2]CH[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$$

besitzt.

Jackson und White führten den Beweis dadurch, dass es ihnen gelang, das Ortho-brombenzylbromid: $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH_2.Br\\ [2]Br\end{Bmatrix}$, in ätherischer Lösung mit Natrium in Anthracen zu verwandeln.

Nach v. Pechmann ergiebt sich die Konstitution des Anthracens in folgender Weise. Phtalsäure und Benzol gehen mit Aluminiumchlorid nach Friedel und Crafts[1]) in die bei 127 bis 128° schmelzende Ortho-benzoylbenzoësäure: $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CO.C_6H_5\\ [2]CO.OH\end{Bmatrix}$, über, welche durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid von A. Behr und W. A. van Dorp[2]) in Anthrachinon übergeführt wurde. Demnach kommt dem Anthrachinon die Formel: $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CO\\ [2]CO\end{Bmatrix}C_6H_4$ zu. In analoger Weise erhielt v. Pechmann aus der bei 138 bis 140° schmelzenden, von Faust dargestellten Bromphtalsäure: $C_6H_3Br\begin{Bmatrix}[1]CO.OH\\ [2]CO.OH\end{Bmatrix}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid eine bei 219 bis 221° schmelzende Ortho-brombenzoylbenzoësäure: $C_6H_3Br\begin{Bmatrix}[1]CO.C_6H_5\\ [2]CO.OH\end{Bmatrix}$, aus welcher beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure auf 180° Bromanthrachinon: $C_6H_3Br\begin{Bmatrix}[1]CO\\ [2]CO\end{Bmatrix}C_6H_4$ (Schmelzp. 188°), bereitet werden konnte. Letzteres geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in ein Oxyanthrachinon und zwar in das von Baeyer und Caro[3]) aus Phtalsäure und Phenol — neben dem schon länger bekannten bei 268 bis 271° schmelzenden Isomeren — erhaltene Erythrooxyanthrachinon (Schmelzp. 190°) über, diesem muss daher die Formel:

$$C_6H_3(OH)\begin{Bmatrix}[1]CO\\ [2]CO\end{Bmatrix}C_6H_4$$

gegeben werden. Da nun aber das Erythrooxyanthrachinon bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure verwandelt wird, so muss auch der nicht substituirte Benzolrest desselben die beiden CO-Gruppen in der Orthostellung enthalten; das Erythrooxyanthrachinon muss mithin die Konstitution: $C_6H_3(OH)\begin{Bmatrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$ besitzen. Hieraus

---

[1]) Compt. rend. (1878) **86**, 1368. — [2]) Ber. (1874) **7**, 578. — [3]) Ber. (1874) **7**, 968.

ergiebt sich für das Anthrachinon die Formel: $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$

und für das Anthracen die Formel: $C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH[1]\\|\\[2]CH[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$.

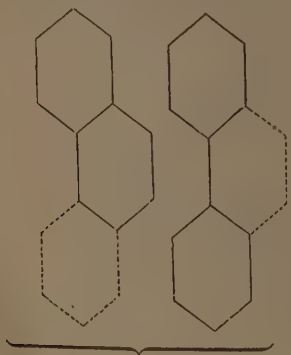
Diese Formel wurde durch die Synthese des Anthracens aus Acetylentetrabromid, Benzol und Aluminiumchlorid, welche von R. Anschütz und F. Eltzbacher[1]) ausgeführt wurde, bestätigt.

Die Zahl der Substitutionsprodukte des Anthracens ist natürlich eine noch viel grössere als die des Naphtalins. Sind die 10 Wasserstoffatome desselben nach und nach durch gleichartige Atome oder Atomgruppen ersetzt, so beträgt die Anzahl der

Monoderivate	3	Hexaderivate	60
Diderivate	16	Heptaderivate	32
Triderivate	32	Oktoderivate	16
Tetraderivate	60	Nonoderivate	3
Pentaderivate	66	Dekaderivate	1

Konstitution des Phenanthrens: $C_{14}H_{10}$.

Das Anthracen wird bei der Destillation der hochsiedenden Antheile des Steinkohlentheers von dem isomeren Kohlenwasserstoff Phenanthren begleitet, dessen Konstitution der des Anthracens sehr ähnlich ist. Es enthält wie das letztere drei Benzolkerne, unter denen, ebenfalls wie bei dem Anthracen, zwei zu einem Naphtalinkern zusammengetreten sind. Gleichzeitig enthält das Phenanthren aber noch einen Diphenylkern:



(Phenanthren)

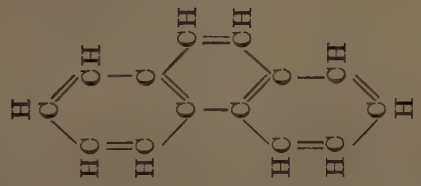
(Anthracen)

[1]) Ber. (1883) 16, 623.

Die Konstitution [1]) des Phenanthrens ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen. Das Phenanthren geht bei der Oxydation in eine Diphenyldikarbonsäure, die sogenannte Diphensäure, über und enthält daher die Gruppe — C = C —. Da es nun aus

Stilben: $\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix}$, Dibenzyl: $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}$ oder Toluol: $\begin{matrix} C_6H_5.CH_3 \\ C_6H_5.CH_3 \end{matrix}$

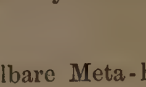
beim Durchleiten durch glühende Röhren darstellbar ist, so kommt ihm die Formel $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ und der Diphensäure die Konstitution $\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$ zu. G. Schultz hat nun nachgewiesen, dass die Diphensäure eine Ortho-diphenyldikarbonsäure: $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO_2H \\ |\ [1] \\ C_6H_4[2]CO_2H \end{matrix}$, ist; mithin ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat und besitzt folgende Konstitution:



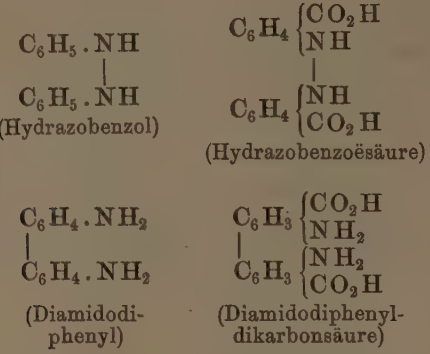
Der Beweis für die Konstitution der Diphensäure wurde in folgender Weise geführt. Behandelt man Hydrazobenzol: $\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix}$, mit Mineralsäuren, so erfährt es eine molekulare Umlagerung und geht in zwei Diamidodiphenyle: $\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$ (α-und β-) über. Von diesen entsteht die α-Verbindung, Benzidin genannt, auch durch Reduktion von Paranitro-paramidodiphenyl [2]) $\begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ |\ [1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}$, und ist daher Diparamidodiphenyl:

[1]) G. Schultz, Ann. (1879) **196**, 1; (1880) **203**, 95. — [2]) Ibid. (1874) **174**, 222.

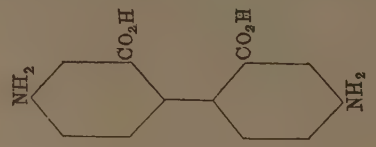
Analog wie das Hydrazobenzol lagert sich die aus Meta-nitrobenzoësäure darstellbare Meta-hydrazobenzoësäure:



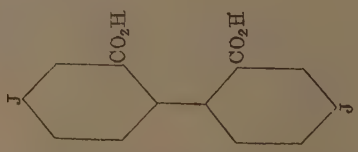
beim Behandeln mit Salzsäure um und geht in eine Diamidodiphenyldikarbonsäure über:



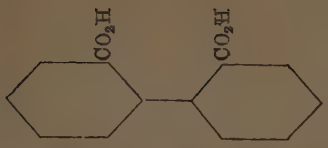
Da nun die so entstandene Diamidodiphenyldikarbonsäure beim Erhitzen mit Kalk Benzidin liefert, so muss ihr, weil sie aus Metanitrobenzoësäure erhalten wurde, die Konstitution:



zukommen. Mit salpetriger Säure und dann mit Jodwasserstoff behandelt, geht sie in eine Dijoddiphenyldikarbonsäure über, welche folgende Formel besitzen muss:



Bei der Reduktion dieser letzteren mit Natriumamalgam werden die Jodatome durch Wasserstoffatome ersetzt, und es entsteht eine Diphenyldikarbonsäure, welche mit Diphensäure identisch ist. Demnach ist bewiesen, dass die Diphensäure die Konstitution:

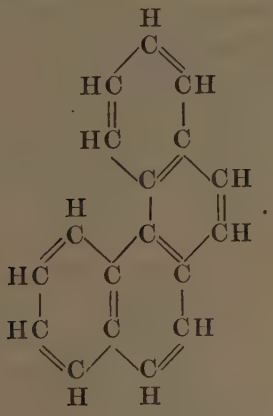


haben muss. Daraus ergiebt sich dann diejenige Konstitutionsformel, welche oben dem Phenanthren ertheilt wurde. Dieselbe folgt auch aus der Bildung von Phtalsäure [1]) bei der Oxydation der Diphensäure.

Die Anzahl der von der Theorie vorausgesehenen isomeren Substitutionsprodukte des Phenanthrens ist wegen der unsymmetrischen Struktur des Kohlenwasserstoffs eine noch weit grössere, als die der entsprechenden Substitutionsprodukte des isomeren Anthracens. Allein von Monoderivaten sind fünf Isomere möglich, die Zahl der Diderivate beträgt, wenn die substituirenden Atome oder Atomgruppen gleich sind, 31, wenn sie ungleich sind, 56 u. s. w.

Konstitution des Chrysens.

Das Chrysen, welches in den am höchsten siedenden Destillaten des Steinkohlentheers enthalten ist, konnte von C. Gräbe und H. Bungener [2]) beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffs, Phenylnaphtyläthylens: $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$, durch glühende Röhren erhalten werden. Es besitzt daher wahrscheinlich die Konstitution:



Gesetzmässigkeiten, welche bei der Substitution aromatischer Substanzen stattfinden.

Bei der Bildung von Disubstitutionsprodukten des Benzols aus Monosubstitutionsprodukten lassen sich gewisse Gesetzmässigkeiten

[1]) R. Anschütz und F. R. Japp, Ber. (1878) **11**, 213. — [2]) Ber. (1879) **12**, 1078.

in Betreff des Platzes, welchen die neu eintretenden Atome oder Atomgruppen einnehmen, nicht verkennen.

Nach unseren heutigen Erfahrungen ist dieser Platz abhängig 1. von der Art des in dem Monoderivat schon vorhandenen, für Wasserstoff eingetretenen Atoms oder der Atomgruppe; 2. von der Art des betreffenden Reagens (Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure etc.) und 3. von der Temperatur.

Was zunächst die beiden ersten Momente anbetrifft, so ergeben sich einige derartige Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten aus folgender Tabelle. In derselben sind eine Reihe von Monoderivaten des Benzols aufgeführt, und ist angegeben, welche Stelle — das vorhandene Atom oder die vorhandene Gruppe bei 1 angenommen — ein hinzutretendes Chlor-, Brom-, Jodatom, eine Nitro- oder Sulfogruppe einnimmt. Das dabei gebildete Hauptprodukt ist durch fette Schrift gekennzeichnet, die Nebenprodukte sind in Klammern gesetzt. In einigen Fällen wird das vorhandene Atom durch ein neu eintretendes eliminirt und ersetzt.

Monoderivate des Benzols	Eintretende Atome oder Atomgruppen				
	Cl	Br	J	NO_2	SO_3H
$C_6H_5.Cl$	**4** (2)	**4** (2)	**4** (2)	**4** (2)	**4**
$C_6H_5.Br$	eliminirt	**4** (2)	—	**4** (2)	**4**
$C_6H_5.J$	eliminirt	eliminirt	**4**	**4** (2)	**4**
$C_6H_5.NO_2$	**3** (2)	eliminirt	eliminirt	**3** (2 u. 4)	**3** (2 u. 4)
$C_6H_5.NH_2$	—	**4**	**4**	—	**4**
$C_6H_5.NH.C_2H_3O$	**4**	**4**	—	**4** (2)	—
$C_6H_5.N(CH_3)_2$	**4**	**4**	**4**	**4**	—
$C_6H_5.SO_3H$	—	**3**	—	**3** (2 u. 4)	**3** (4)
$C_6H_5.OH$	**4** (2 u. 3)	**4** (2 u. 3)	**4** (2 u. 3)	**4** u. **2**	**4** u. **2**
$C_6H_5.CH_3$	**4** u. **2**	**4** u. **2**	—	**4** u. **2** (3)	**4** u. **2** (3)
$C_6H_5.CCl_3$	**4**	—	—	—	—
$C_6H_5.COH$	**4**	—	—	**3** (2)	**3**
$C_6H_5.CO_2H$	**3**	**3**	**3**	**3** (2 u. 4)	**3** (4)

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass bei dem Eintritte neuer Gruppen selten nur ein Disubstitutionsprodukt gebildet wird, dass vielmehr meistens gleichzeitig zwei oder sämmtliche drei Isomere entstehen. Ferner geht daraus hervor, dass neben dem Paraderivat (4) meistens die Orthoverbindung (2) erhalten wird, dass aber in einigen Fällen nur Metaderivate (3) entstehen und zwar letztere besonders aus denjenigen beiden Derivaten, welche die Gruppen SO_3H und CO_2H enthalten, durch deren Eintritt in das Benzol starke Säuren gebildet werden.

Auch die Temperatur ist von wesentlichem Einfluss auf den Platz, an welchen neue Atome oder Atomgruppen bei der Substitu-

tion treten. Z. B. entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol in der Kälte wesentlich Ortho-phenolsulfosäure, in der Wärme Para-phenolsulfosäure. Naphtalin liefert mit Schwefelsäure bei 100° 80 Proc. α-Naphtalinsulfosäure und 20 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, bei 160 bis 170° hingegen 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure und 25 Proc. α-Naphtalinsulfosäure. Es ist jedoch erwähnenswerth, dass bei höherer Temperatur Ortho-phenolsulfosäure in die Paramodifikation und die α-Naphtalinsulfosäure in die β-Säure übergeht. In ähnlicher Weise ist die Temperatur bei der Bildung von Nitrophenolen, Nitrotoluolen, Nitrozimmtsäuren oder Nitrozimmtsäureäthern auf die Ausbeute an dem einen oder anderen Isomeren von dem grössten Einfluss.

Ueber die Gesetzmässigkeit, welche bei der Substitution aromatischer Verbindungen herrscht, kann man sich folgende Vorstellung machen.

Da die Kohlenstoffatome des Benzols, wie wir oben bewiesen haben, gleichwerthig sind, so sind aller Wahrscheinlichkeit nach die sechs Wasserstoffatome mit gleicher Kraft an die Kohlenstoffatome gebunden. Tritt nun aber an Stelle von einem Wasserstoffatom ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe in das Benzol ein, so wird, wie es scheint, eine Störung der gleichen Bindungsweise der Wasserstoffatome hervorgerufen. Man kann sich z. B. denken, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Eintritt neuer Atome von ihren entsprechenden Kohlenstoffatomen schwächer angezogen werden. Man kann dann weiter annehmen, dass sie dadurch leichter bei der Einwirkung von Reagentien in Gestalt von Wasser oder Halogenwasserstoffsäuren entfernt werden können, oder, wie wir uns früher ausdrückten, eine grössere Beweglichkeit erhalten. Eine grosse Anzahl von Beobachtungen macht es nun wahrscheinlich, dass in das Benzol eintretende Atome von Chlor, Brom, Jod, oder die eintretende Amidogruppe, Hydroxylgruppe, Methylgruppe, besonders das in der Parastellung, dann aber auch das in der Orthostellung befindliche Wasserstoffatom beeinflussen und beweglicher machen. Hingegen wirken die Nitrogruppe, die Karboxylgruppe [1]), die Sulfogruppe vorwiegend auf das in der Metastellung befindliche Wasserstoffatom. Dass diese Verhältnisse auch bei den sogenannten Kondensationen und molekularen Umlagerungen eine grosse Rolle spielen, bedarf hier kaum der Erwähnung.

---

[1]) Vergl. auch Ber. (1875) **8**, 873; (1881) **14**, 648; (1882) **15**, 1061, 1328; Jahresb. 1875, 362; Ann. (1872) **215**, 103; (1884) **222**, 67.

Achtes Kapitel.

Die einzelnen Klassen der Rohmaterialien. — Die Kohlenwasserstoffe. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe. — Specielle Beschreibung der Kohlenwasserstoffe.

Die einzelnen Klassen der Rohmaterialien.

Die Rohmaterialien, welche zu der Bereitung der künstlichen Farbstoffe dienen, sind theils anorganischer, theils organischer Natur. Die letzteren sind im Folgenden in systematischer Weise beschrieben, die ersteren sind gelegentlich überall da erwähnt, wo sie bei der Darstellung organischer Präparate zur Anwendung kommen.

Aus dem Steinkohlentheer werden wesentlich Kohlenwasserstoffe und einige Phenole abgeschieden. Diese Substanzen bilden demnach fast das ausschliessliche Ausgangsmaterial für alle übrigen aromatischen und fett-aromatischen Substanzen.

Die einzelnen Klassen sind in den nächsten Kapiteln in folgender Ordnung abgehandelt:

1. Kohlenwasserstoffe.
2. Halogenderivate.
3. Nitrosoderivate.
4. Nitrokörper.
5. Amine.
6. Diazoverbindungen.
7. Hydrazine.
8. Azoverbindungen.
9. Sulfosäuren.
10. Phenole.
11. Aromatische Alkohole.
12. Aldehyde.
13. Ketone.
14. Chinone.
15. Aromatische Säuren.

1. Kohlenwasserstoffe.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe.

a) Bildung der Kohlenwasserstoffe.

1. Eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe entsteht, wenn Dämpfe organischer Körper einer starken Hitze

ausgesetzt werden und findet sich daher unter den Produkten der trockenen Destillation dieser Substanzen. Nähere Details finden sich in den Kapiteln 2, 3 und 4.

2. Aromatische Säuren werden beim Erhitzen mit Kalk resp. Natronkalk in Kohlensäure und aromatische Kohlenwasserstoffe zerlegt.

$$C_6H_5 . CO_2H + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_6.$$

Ueber die Ausführung dieser Reaktion vergleiche die Darstellung von Benzol aus Benzoësäure in diesem Kapitel.

3. Aus den Amidoverbindungen. Die Amidogruppe NH_2 lässt sich durch Wasserstoff ersetzen, wenn man die primären Amine entweder a) in die Diazoverbindungen überführt und letztere nach Griess mit Alkohol oder nach Merz[1]) mit Zinnchlorür erwärmt oder sie b) in die Hydrazine verwandelt und diese mit Kupfervitriol (Baeyer[2]), Ferricyankalium oder Eisenchlorid (Zincke[3]) kocht.

Darstellung. Ad a) Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Diazobenzolchlorid)}}{C_6H_5 . N_2 . Cl} + \underset{\text{(Alkohol)}}{C_2H_6O} = \underset{\text{(Aldehyd)}}{C_2H_4O} + HCl + N_2 + \underset{\text{(Benzol).}}{C_6H_6}$$

Gewöhnlich verfährt man bei der Umwandlung der Amine mit Hülfe dieses Verfahrens in folgender Weise. Man löst die Basen in Amylnitrit oder Salpetrigsäureäthyläther (durch Sättigen von Alkohol mit salpetriger Säure erhalten) auf, lässt eine Zeit lang stehen und wärmt langsam an. Schliesslich erhitzt man bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung, versetzt mit Wasser und treibt den Kohlenwasserstoff über. Oefters ist es empfehlenswerth, die Base in koncentrirter Schwefelsäure gelöst mit salpetriger Säure in die Diazoverbindung umzuwandeln, letztere in Alkohol zu giessen und zu kochen.

Bei dieser Reaktion bilden sich, und zwar besonders aus den höheren Gliedern der Aminreihe, Aether von Phenolen.

Bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus den Diazoverbindungen mit Zinnchlorür ist es nicht nothwendig, die Diazoverbindungen abzuscheiden. Man verfährt vielmehr in folgender einfacher Weise. Die aus der Aminbase, salpetrigsaurem Natron und Salzsäure erhaltene Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gekocht, wobei sich der Kohlenwasserstoff abscheidet:

$$C_6H_5 . N = N . Cl + SnCl_2 + H_2O = N_2 + SnOCl_2 + C_6H_6 + HCl.$$

Ad b) Das Hydrazin wird mit einer Lösung von Eisenchlorid oder Kupfervitriol gekocht:

$$\underset{\text{(Kumylhydrazin)}}{C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\NH . NH_2\end{cases}} + 2\,CuSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + Cu_2O + N_2 + \underset{\text{(Kumol)}}{C_6H_3(CH_3)_3}$$

4. Phenole liefern bei der Destillation mit Zinkstaub die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

$$C_6H_5 . OH + Zn = ZnO + C_6H_6.$$

---

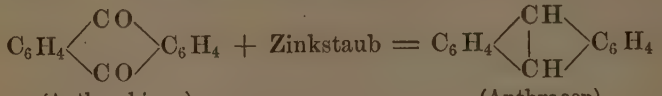
[1]) Ber. (1884) **17**, 2329, 2341. — [2]) Ber. (1885) **18**, 90. — [3]) Ber. (1885) **18**, 786 Anm.

5. In ähnlicher Weise wirkt der Zinkstaub auf Ketone ein und verwandelt die letzteren in Kohlenwasserstoffe. Während jedoch bei den Phenolen die Hydroxylgruppe durch ein Atom Wasserstoff vertreten wird, wird das Sauerstoffatom in den Ketonen mit einer CO-Gruppe durch zwei Wasserstoffatome ersetzt:

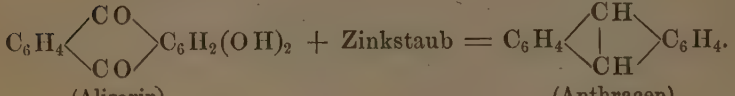
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + \text{Zinkstaub} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2$$

(Diphenylketon) (Diphenylmethan)

In einigen Doppelketonen jedoch werden die beiden Sauerstoffatome nur durch zwei Wasserstoffatome ersetzt:



(Anthrachinon) (Anthracen)



(Alizarin) (Anthracen)

6. Aus Alkoholen oder Aldehyden entstehen Kohlenwasserstoffe von derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder auch bisweilen durch Behandeln mit starken Alkalien. In letzterem Falle entstehen gleichzeitig durch Oxydation die entsprechenden Säuren.

7. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich ferner aus ihren Sulfosäuren oder den daraus erhaltenen Sulfamiden regeneriren, wenn man diese Verbindungen in geschlossenen Gefässen mit koncentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erhitzt:

$$C_6H_5.SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_6H_6.$$

Aus den Sulfosäuren werden die Kohlenwasserstoffe noch einfacher durch Destillation der Ammoniaksalze oder anderer Salze mit Salmiak dargestellt. Eine dritte von Armstrong und A. K. Miller[1]) empfohlene Methode besteht darin, dass Wasserdampf durch ein Gemisch von ungefähr gleichen Theilen Sulfosäure und Schwefelsäure geleitet wird, während dieses Gemisch auf eine bestimmte, über 100° liegende Temperatur erhitzt wird. Die Sulfosäuren der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zerfallen unter Einwirkung der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, so dass durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur eine Trennung von Kohlenwasserstoffen ermöglicht ist. Die Zersetzung einiger Sulfosäuren

[1]) Chem. Soc. (1884) 1, 148; Ber. (1884) 17, Ref. 523.

beginnt bei folgenden Temperaturen: Benzolsulfosäure bei 175°, Toluol-*p*-sulfosäure bei 150°, der Sulfosäuren der drei Xylole bei 120°, Mesitylensulfosäure bei 100°, Pseudokumolsulfosäure bei 115°, Cymolsulfosäure bei 130°.

8. Wurtz[1]) erhielt 1855 bei der Einwirkung von Natrium auf die Jodverbindungen von Alkoholradikalen aus der Sumpfgasreihe Jodnatrium und Kohlenwasserstoffe, die durch den Zusammentritt der frei werdenden Radikale gebildet wurden.

Diese Reaction ist später von Fittig[2]) u. A. auch in der aromatischen Reihe ausgeführt worden. Von Beispielen seien folgende angeführt:

$$\underset{\text{(Brombenzol)}}{2\,C_6H_5Br} + 2\,Na = 2\,NaBr + \underset{\text{(Diphenyl)}}{C_6H_5.C_6H_5}$$

$$\underset{\text{(Brombenzol)}}{C_6H_5.Br} + \underset{\text{(Jodmethyl)}}{CH_3J} + 2\,Na = NaBr + NaJ + \underset{\text{(Toluol)}}{C_6H_5.CH_3}.$$

Diese Reaktionen sind für die Chemie des Steinkohlentheers insofern wichtig, als sie es gestatten, aus gut untersuchten Ausgangsmaterialien Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution zu gewinnen.

Darstellung. Um Kohlenwasserstoffe nach der obigen Methode darzustellen, möge hier folgende Vorschrift Platz finden. Gewöhnlicher käuflicher Aether wird etwa 24 Stunden mit viel Chlorcalcium in Berührung gelassen, dann aus dem Wasserbade destillirt und eine gewisse Quantität davon (etwa das Doppelte von dem Volumen der gemischten Bromüre) in eine gewöhnliche Kochflasche gebracht, die man in kaltes Wasser setzt. Man trägt nun das $1\frac{1}{2}$fache der theoretischen Menge Natrium ein, verbindet die Kochflasche mit einem Liebig'schen Kühler und lässt das Natrium einwirken, bis selbst nach dem Umschütteln keine Wasserstoffentwickelung mehr bemerkbar ist. Jetzt erniedrigt man die Temperatur des Wasserbades durch Eintragen von Eis auf 0°, giesst das vorher bereitete Gemisch der Bromüre, die vollständig entwässert sein müssen, in die Flasche und lässt ruhig stehen. Es ist vortheilhaft, $\frac{1}{4}$ mehr als die theoretische Menge des Alkoholbromürs anzuwenden. Man darf die Kochflasche nicht eher aus dem Wasser nehmen, als bis die Reaktion beendigt ist. Nach Beendigung der Reaktion wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, dann der Kolben freischwebend aufgehängt und das Produkt über der direkten Gasflamme (am besten, wenn man eine grosse Flamme im Kreise um den Kolben bewegt) rasch abdestillirt.

9. Lässt man Halogenderivate der Fettreihe oder solche der fett-aromatischen Reihe, bei denen die Halogenatome in der Seitenkette sich befinden, auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chlorzink oder Chloraluminium einwirken, so wird aus den Kohlenwasserstoffen Wasserstoff, aus den Halogenderivaten das Halogen entfernt, und es vereinigen sich die beiden Reste unter Austritt von Halogenwasserstoffsäure.

---

[1]) Ann. (1855) **96**, 364. — [2]) Vergl. besonders Ann. (1867) **144**, 277.

Derartige Reaktionen wurden zuerst von **Zincke**[1]) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol, Toluol oder Naphtalin in Gegenwart von Kupfer, Eisen oder Zinkstaub beobachtet und ausführlich untersucht. Er erhielt aus Benzol und Benzylchlorid Diphenylmethan:

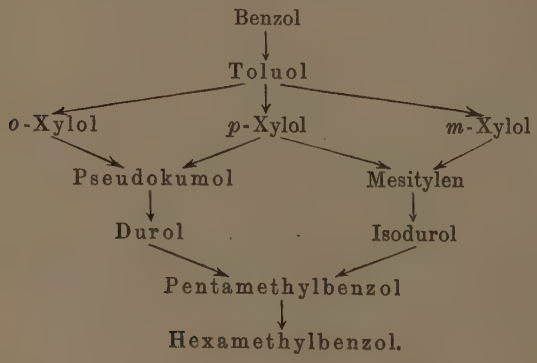
$$C_6H_6 + C_6H_5.CH_2Cl = HCl + C_6H_5.CH_2.C_6H_5.$$

Später entdeckten **Friedel und Crafts**[2]), dass besonders das Aluminiumchlorid ein ausgezeichnetes Mittel zu derartigen Synthesen von Kohlenwasserstoffen ist.

Mit Hülfe dieser Reaktion gelang es, aus Benzol und Chlormethyl: Methylbenzol, Dimethylbenzol, Trimethylbenzol, Tetramethylbenzol, Pentamethylbenzol und schliesslich Hexamethylbenzol hervorzubringen:

Aluminiumchlorid + C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + $C_6H_5.CH_3$
+ $2\,CH_3Cl$ = $2\,HCl$ + $C_6H_4(CH_3)_2$
+ $3\,CH_3Cl$ = $3\,HCl$ + $C_6H_3(CH_3)_3$
+ $4\,CH_3Cl$ = $4\,HCl$ + $C_6H_2(CH_3)_4$
+ $5\,CH_3Cl$ = $5\,HCl$ + $C_6H(CH_3)_5$
+ $6\,CH_3Cl$ = $6\,HCl$ + $C_6(CH_3)_6$.

Der Verlauf der Methylirung des Benzols mit Hülfe von Chlormethyl und Aluminiumchlorid lässt sich durch folgendes Schema, in welchem die Hauptprodukte gesperrt gedruckt sind, ausdrücken:



[1]) Ber. (1871) **4**, 298, 509; (1873) **6**, 119. Ann. (1871) **159**, 367; (1872) **161**, 93. — [2]) Ann. chim. phys. (1884) [6] **1**, 449 bis 532. Compt. rend. (1877) **84**, 1392, 1450; (1877) **85**, 74. J. pr. Chem. (1877) N. F. **16**, 233. Ber. (1877) **10**, 1180, 1854, 2173; (1878) **11**, 399, 472, 1627, 2035, 2066; (1879) **12**, 289, 329, 373, 837, 853, 2087, 2093, 2148, 2270; (1881) **14**, 363, 2624; (1882) **15**, 361, 1866, 2620; (1883) **16**, 1274, 1744, 2517; (1884) **17**, 165. Ref. 208, Ref. 228, Ref. 376, Ref. 524. Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich auch in der Dissertation von **E. Romig** (Bonn 1885. C. Georgi).

Wendet man an Stelle des Chlormethyls höher gechlorte Derivate des Methans (Chloroform, Chlorpikrin[1]) an, so erhält man Diphenylmethan und Triphenylmethan:

$$\text{Aluminiumchlorid} + CH_3Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 . CH_3$$
$$+ CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = 2\,HCl + C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$$
$$+ CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = 3\,HCl + C_6H_5 . CH(C_6H_5)_2.$$

Darstellung. Die Methode wird von E. Ador und A. Rilliet[2]) gelegentlich der Untersuchung über die Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ausführlicher beschrieben. Hiernach wird ein durch Schwefelsäure getrockneter Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige circa 500 bis 600 g Toluol und 15 bis 20 Proc. Aluminiumchlorid enthaltende Kolben, deren Temperatur durch ein Wasserbad auf 75° bis 80° gehalten wird, ungefähr 48 Stunden geleitet. Man lässt das austretende Gas eine Quecksilberschicht von 5 bis 6 cm überwinden. Das erhaltene Gemenge von Kohlenwasserstoffen wird durch fraktionirte Destillation gereinigt.

Hierbei muss bemerkt werden, dass umgekehrt, wie durch Kohlenwasserstoffe und Chloride der Fettreihe in Gegenwart von Chloraluminium ein Aufbau komplicirter Kohlenwasserstoffe zu Stande kommt, durch Einwirkung des Chloraluminiums allein auf die Homologen des Benzols ein Abbau und Zersplitterung des Moleküls von Statten geht. Dabei entstehen wieder homologe Kohlenwasserstoffe, während die Seitenkette als ein Chlorid der Fettreihe abgespalten wird. Selbstverständlich können auch bei diesen Reaktionen der Aufbau zu höheren Homologen und der Abbau zu niederen Homologen nebenherlaufen, so dass durch Kochen von Homologen des Benzols mit Aluminiumchlorid allein eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen gebildet werden kann. Von Beispielen seien hier folgende angeführt. Friedel und Crafts[3]) erhielten Diphenylmethan aus Triphenylmethan. Nach R. Anschütz und H. Immendorf[4]) geht Toluol in Benzol und Xylole, *m*-Xylol in Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudokumol, Aethylbenzol in Benzol und Diäthylbenzole über. O. Jacobsen[5]) erhielt aus Hexamethylbenzol, welches mit seinem halben Gewichte Aluminiumchlorid im Paraffinbade auf 190 bis 200° erhitzt wurde, Pentamethylbenzol, Durol, Isodurol, Pseudokumol, Mesitylen, *m*-Xylol und Spuren von Benzol und Toluol.

10. Während bei den soeben genannten Reaktionen die Synthese von Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure erfolgt, geschieht sie unter Bildung von Wasser, wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkoholen oder Aldehyden in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zusammenbringt.

$$\underset{\text{(Benzol)}}{C_6H_6} + \underset{\text{(Isobutylalkohol)}}{C_4H_{10}O} = H_2O + \underset{\text{(Isobutylbenzol}^6\text{)}}{C_6H_5 . C_4H_9},$$

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 1274; **18**, 347. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1627. — [3]) Ber. (1882) **15**, 361, 1451; vergl. G. Gustavson, Ber. (1877) **10**, 1102; (1878) **11**, 166; (1881) **14**, 2619. — [4]) Ber. (1884) **17**, 2816; (1885) **18**, 657. — [5]) Ber. (1885) **18**, 338. — [6]) Ber. (1882) **15**, 1066, 1425.

$$\underset{\text{(Benzol)}}{C_6H_6} + \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH} = H_2O + \underset{\text{(Diphenylmethan}^{1})}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Benzol)}}{2\,C_6H_6} + \underset{\text{(Formaldehyd)}}{CH_2O} = H_2O + \underset{\text{(Diphenylmethan}^{1})}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5}.$$

Die unter 9. und 10. angeführten Reaktionen werden heute auch als Kondensationen bezeichnet. Diejenigen Substanzen, welche den Zusammentritt der beiden organischen Verbindungen hervorrufen, heissen Kondensationsmittel. Dazu gehören besonders Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink, Aluminiumchlorid, Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid und wasserfreie Oxalsäure.

b) Verhalten der Kohlenwasserstoffe.

1. Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sind neutrale flüssige oder feste Körper von meist aromatischem Geruch, die ohne Zersetzung destilliren.

Der einfachste, aromatische Kohlenwassertoff, das Benzol, besitzt auch den niedrigsten Siedepunkt, durch den Eintritt von Kohlenwasserstoffradikalen in dasselbe steigt der Siedepunkt des so gebildeten Kohlenwasserstoffs. Diese Zunahme beträgt für eine Methylgruppe circa 25 bis 35°. Hingegen nimmt das specifische Gewicht mit dem Eintritt von Methylgruppen ab:

	Siedep.	Spec. Gew.
Benzol: C_6H_6	81°	0,8773 (bei 20°)
Toluol: $C_6H_5.CH_3$	111°	0,8657 (bei 20°)
Xylol: $C_6H_4(CH_3)_2$	137°	0,8616 (bei 20°)
Pseudokumol: $C_6H_3(CH_3)_3$	166°	0,8530 (bei 20°)
Durol: $C_6H_2(CH_3)_4$	191°	
Pentamethylbenzol: $C_6H(CH_3)_5$	229°	
Hexamethylbenzol: $C_6(CH_3)_6$	263°	

Ebenso treten Erhöhungen der Siedepunkte beim Eintritte von Phenylgruppen und C_4H_2-Gruppen ein. Zunahme von C_6H_4:

	Siedepunkt
Benzol: C_6H_6	81°,
Diphenyl: $C_{12}H_{10}$	254°,
Diphenylbenzol: $C_{18}H_{14}$	383°,

oder

	Siedepunkt
Toluol: C_7H_8	111°,
Diphenylmethan: $C_{13}H_{12}$	262°,
Triphenylmethan: $C_{19}H_{16}$	355°,

[1]) Ber. (1872) **5**, 1097; (1873) **6**, 220; (1874) **7**, 1180.

Zunahme von C_4H_2:

	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Benzol: C_6H_6	81°		
		136	
Naphtalin: $C_{10}H_8$ . .	217°		18
		118	
Phenanthren: $C_{14}H_{10}$.	335°		17
		101	
Chrysen: $C_{18}H_{12}$. . .	436°		17
		84	
Picen: $C_{22}H_{14}$ . . .	520°		

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe von einfacherer Konstitution sind mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Von dieser Eigenschaft wird oft zu Reinigungszwecken Gebrauch gemacht.

A. Naumann[1]) fand im Mittel bei Benzol, Toluol und Naphtalin folgende Resultate:

	Temperatur		Auf 100 Thle. Kohlenwasserstoff destillirt Wasser	
	der Flüssigkeit	des Dampfes	Volumina	Gewichtstheile
Benzol	68,5°	69,5°	8,5	—
Toluol	82,5°	83,5°	21,0	—
Naphtalin	98°	99°	—	550

2. Von reinem Wasser werden die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe kaum gelöst, etwas besser von alkalischen oder solchen wässerigen Lösungen, welche schon organische Stoffe gelöst enthalten. Leichter werden sie von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig aufgenommen. Die flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind mit einander mischbar und lösen gewöhnlich auch leicht feste aromatische Kohlenwasserstoffe auf.

3. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen das Triphenylmethan: $CH(C_6H_5)_3$, und Benzol, welche sich zu einer bei 76° schmelzenden, in Benzol schwer löslichen Verbindung: $C_{19}H_{16} + C_6H_6$, vereinigen. Dieselbe bildet grosse Krystalle, welche jedoch beim Liegen an der Luft leicht unter Entweichen des Krystallbenzols verwittern, wobei das Triphenylmethan zurückbleibt. Das Benzol verbindet sich auch mit Derivaten des Triphenylmethans, ferner mit einigen Benzolderivaten; z. B. liefert es mit Azobenzol grosse Prismen, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_6$ besitzen.

[1]) Vergl. Ber. (1877) **10**, 1421, 1819, 2014, 2099.

Auch das Toluol verbindet sich mit einigen Derivaten des Triphenylmethans zu analogen Verbindungen [1]).

4. Sehr charakteristisch für einige aromatische Kohlenwasserstoffe und zwar besonders für diejenigen, welche bei der Oxydation in Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandelt werden können, sind die Verbindungen, welche sie mit Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern [2]) eingehen. Zu diesen Nitrokörpern gehören unter anderen Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Trinitrochlorbenzol, Trinitroamidobenzol, Trinitroresorcin (Styphninsäure), Trinitrotoluidin, Trinitrokresol und dessen Aethyläther (die letzten drei Verbindungen entstehen aus *m*-Kresol), Trinitroorcin, Hexanitrodiphenylamin, Dinitroanthrachinon u. a.

Ausser dem Benzol und Naphtalin gehen namentlich die im Rohanthracen vorkommenden Kohlenwasserstoffe dergleichen Verbindungen ein. Zum Unterschiede davon vereinigen sich die Homologen des Benzols, das Diphenyl, Benzylmesitylen [3]), ferner Terpene und die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe nicht mit Pikrinsäure.

Die Pikrinsäureverbindungen verschiedener Kohlenwasserstoffe zeigen öfters ein sehr ungleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, indem einige von denselben schwer, andere leicht aufgenommen werden (Unterschied der Pyrenpikrinsäure von Fluoranthenpikrinsäure), einige gegen Alkohol beständig (Naphtalinpikrinsäure, Phenanthrenpikrinsäure), andere unbeständig (Anthracenpikrinsäure) sind. Daher bietet ihre Darstellung oft ein ausgezeichnetes Hülfsmittel, um Kohlenwasserstoffe aus einem Gemenge zu isoliren.

Die Pikrinsäureverbindungen bestehen meistens aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Pikrinsäure [4]). Da sie durch Ammoniak leicht und vollständig in Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff zerlegbar sind, so erweisen sie sich als sehr geeignet, um Molekulargewichtsbestimmungen von festen aromatischen Kohlenwasserstoffen auszuführen.

Zu diesem Behufe wird die bis zum konstanten Gewicht getrocknete Verbindung mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht und durch gelindes Erwärmen zersetzt. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird von der Lösung von pikrinsaurem Ammoniak abfiltrirt, gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die ammoniakalische Lösung wird hierauf in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft und die Schale mit dem Rückstande von pikrinsaurem Ammoniak ebenfalls gewogen. Die letztere Operation giebt im Allgemeinen ein besseres Resultat als die erstere.

---

[1]) Vergl. Ber. (1882) **15**, 678. — [2]) Fritzsche, J. pr. Chem. (1858) **73**, 282; Jahresber. 1857, 456. Berthelot, Jahresber. 1867, 604; Zeitschr. 1867, 211; vergl. auch Ber. (1875) **8**, 377; (1878) **11**, 601, 845; (1882) **15**, 1862. — [3]) Ber. (1883) **16**, 78. — [4]) Vergl. Ber. (1882), **15**, 1862.

Die folgende Tabelle [1]) enthält die Schmelzpunkte einiger gut untersuchten Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure, Trinitrochlorbenzol, Pikramid und Dinitrochlorbenzol.

	Pikrinsäure	Trinitro-chlorbenzol	Pikramid	Dinitro-chlorbenzol
Benzol	90° unb.	—	unb.	—
Naphtalin	149° best.	96°	169°	78°
Phenanthren . . .	143° best.	88°	—	44°
Anthracen	170° unb.	—	170°	—
Fluoren	82° unb.	70°	—	—
Stilben	—	71°	—	—
Chrysen	163° unb.	—	—	—
Pyren	217° best.	—	—	—
Fluoranthen . . .	183° best.	—	—	—
Reten	123°	—	—	—
Acenaphten . . .	123° best.	—	—	—

5. Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe verhalten sich gegen sehr starke Reduktionsmittel und gegen Chlor und Brom unter gewissen Bedingungen wie ungesättigte Verbindungen und nehmen Wasserstoff oder Halogenatome unter Bildung von sogenannten Additionsprodukten auf.

Baeyer [2]) konnte beim Erhitzen mit Jodphosphonium bis gegen 350° das Benzol nicht verändern, erhielt jedoch aus Toluol: C_7H_8, den Kohlenwasserstoff C_7H_{10}, aus Xylol: C_8H_{10}, den Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, und aus Mesitylen: C_9H_{12}, bei 280° einen bei 138° siedenden Kohlenwasserstoff C_9H_{18}. Erhitzt man Naphtalin: $C_{10}H_8$ (10 Thle.) mit Phosphor (3 Thln.) und koncentrirter Jodwasserstoffsäure (9 Thln.) auf 220 bis 250° oder mit Jodphosphonium auf 170 bis 190°, so entsteht das bei 205° siedende Naphtalintetrahydrür: $C_{10}H_{12}$, welches von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt wird. In analoger Weise wurde aus Phenanthren: $C_{14}H_{10}$, das Phenanthrentetrahydrür: $C_{14}H_{14}$, aus dem isomeren Anthracen ein Anthracendihydrür: $C_{14}H_{12}$, und Anthracenhexahydrür: $C_{14}H_{16}$, erhalten. Da diese Verbindungen leicht wieder in die Kohlenwasserstoffe, aus denen sie hervorgingen, oder deren Oxydationsprodukte übergeführt werden können, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass in ihnen noch die für die aromatischen Körper angenommene ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden ist.

---

[1]) best. bedeutet beständig, unb. bedeutet unbeständig gegen Alkohol. — [2]) Ber. (1868) **1**, 128; (1869) **2**, 21; Graebe, ibid. (1872) **5**, 678; Barbier, ibid. (1874) **7**, 1445; Graebe und Liebermann, ibid. (1868) **1**, 186; Ann. (1870) Suppl. **7**, 265. Berthelot, Jahresber. 1877, 370; Wreden, Ber. (1877) **10**, 712, 2241; Ann. (1877) **187**, 153.

Lässt man Chlor oder Brom im Sonnenlichte auf Benzol einwirken, so werden 1, 2 oder 3 Moleküle des Halogens hinzuaddirt, wie bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettkörperreihe:

Aethylen: $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ (Aethylenchlorid),
Benzol: $C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6$ (Benzolhexachlorid).

In analoger Weise entstehen das technisch wichtige Naphtalintetrachlorid: $C_{10}H_8Cl_4$, und das Anthracendichlorid: $C_{14}H_{10}Cl_2$. Diese Halogenadditionsprodukte zeigen übrigens gegen Reagentien eine ziemliche Beständigkeit. Es gelingt nicht, Jod zu den eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu addiren.

6. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe allein oder besser in Gegenwart von Chlor- oder Bromüberträgern wie Jod, Antimonchlorid, Eisenchlorid oder Molybdänchlorid entstehen Halogenwasserstoffsäuren und Substitutionsprodukte:

Benzol: $C_6H_6 + Cl_2 = HCl + C_6H_5Cl$ (Chlorbenzol).

Um Jodderivate hervorzubringen, lässt man Jod bei Anwesenheit von Jodsäure, welche die reducirend wirkende Jodwasserstoffsäure fortnimmt [1]), reagiren.

Bei den fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen ist es bemerkenswerth, dass die Substitution der Halogene je nach den Umständen an dem Benzolkern oder in der Seitenkette erfolgt [2]). Lässt man Chlor oder Brom im zerstreuten Tageslichte oder im Dunkeln auf Toluol oder dessen Homologe einwirken, so tritt das Halogen an den Benzolkern, im hellen Sonnenlichte jedoch in die Seitenkette. Im ersteren Falle entsteht zunächst aus Toluol und Chlor das Chlortoluol: $C_6H_4Cl.CH_3$, im zweiten das isomere Benzylchlorid: $C_6H_5.CH_2Cl$. Höhere Temperatur kann als Surrogat für intensiveres Licht eintreten. Ist aber Jod, Molybdänchlorid oder Antimonchlorid zugegen, so entsteht selbst im Sonnenlichte oder in der Hitze Chlortoluol.

Erwähnenswerth ist auch, dass bei einer energischen Chlorirung [3]) mit Chlorjod, Molybdänchlorid etc. die Seitenketten aus den fett-aromatischen Substanzen als Chlorkohlenstoffe abgespalten, und die entsprechenden vollständig chlorirten aromatischen Chlorkohlenstoffe gebildet werden. Aus Toluol, Xylol etc. werden Vierfachchlorkohlenstoff und Hexachlorbenzol erzeugt. Aus Diphenylderivaten entsteht unter denselben Bedingungen das charakteristische Perchlordiphenyl: $C_{12}Cl_{10}$. Mit Bromjod oder mit Brom [4]) und Aluminiumbromid werden ganz analoge Bromverbindungen hervorgebracht.

---

[1]) Ann. (1866) **137**, 161. — [2]) Ann. (1866) **139**, 332; Ber. (1885) **18**, 350, 606. — [3]) Vergl. Ber. (1875) **8**, 1296; (1876) **9**, 1048, 1085, 1228, 1483; (1877) **10**, 801. — [4]) Ibid. (1876) **9**, 1505.

Die Wasserstoffatome der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen viel beweglicher und werden leichter als die der Sumpfgaskohlenwasserstoffe durch Halogene unter Bildung von Halogenwasserstoffsäuren eliminirt. Dieses geschieht nicht allein, wie wir soeben kennen lernten, durch die Halogene selbst, sondern auch durch Metallverbindungen derselben, namentlich durch Zinkchlorid und Aluminiumchlorid. Dabei bilden sich unter Abspaltung von Salzsäure Zink- oder Aluminiumverbindungen [1]), welche mit Chloriden der Fettreihe unter Rückbildung der Metallchloride und Bildung von Homologen der angewandten Kohlenwasserstoffe reagiren. Hierauf beruhen die von Zincke und Friedel und Crafts entdeckten Zinkstaub- und Aluminiumchloridsynthesen (vergl. S. 153).

7. Bei den soeben angegebenen Reaktionen werden Wasserstoffatome durch die Einwirkung eines Halogens abgespalten und zur Bildung von Halogenwasserstoffsäuren verwendet. Charakteristisch ist für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, dass mit dem aromatischen Kern verbundene Wasserstoffatome bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Bildung von Wasser entfernt werden. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe hingegen werden durch diese Agentien nicht oder nur sehr wenig afficirt und führen aus diesem Grunde eben den Namen Paraffine, die ungesättigten liefern Additionsprodukte. Während also z. B. Aethan: C_2H_6, durch Schwefelsäure unverändert bleibt, liefert das Aethylen: C_2H_4, die Aethylschwefelsäure: $C_2H_5.SO_4H$, ohne dass Wasser gebildet wird. Wirkt koncentrirte Schwefelsäure dagegen auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff ein, so wird entweder unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser eine Sulfosäure gebildet, oder es treten 2 Mol. Wasser aus, und es entsteht ein Sulfon:

Benzol: $C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5.SO_3H$ (Benzolsulfosäure),
Benzol: $2C_6H_6 + H_2SO_4 = 2H_2O + C_6H_5.SO_2.C_6H_5$ (Sulfobenzid).

Koncentrirte Salpetersäure erzeugt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Nitrosubstitutionsprodukte:

Benzol: $C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5.NO_2$ (Nitrobenzol),
Phenol: $C_6H_5.OH + 3HNO_3 = 3H_2O + C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Pikrinsäure).

Naturgemäss verhalten sich die gesättigten fett-aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen Schwefelsäure und Salpetersäure insofern wie die aromatischen, als sie nur in dem aromatischen Rest substituirt werden:

[1]) Vergl. Gustavson, Ber. (1878) **11**, 1841, 2151.

Toluol: $C_6H_5.CH_3 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3H \end{cases}$ (Toluolsulfosäure),

Toluol: $C_6H_5.CH_3 + HNO_3 = H_2O + C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases}$ (Nitrotoluol).

Das verschiedene Verhalten der Schwefelsäure und Salpetersäure gegen die Kohlenwasserstoffe der Grubengas- und Benzolreihe wird zur Trennung der letzteren benutzt.

8. Aehnlich wie Schwefelsäure und Salpetersäure wirken Alkohole und Aldehyde in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf aromatische Kohlenwasserstoffe ein (s. S. 155).

9. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe meistens sehr beständig und gehen erst bei längerer Einwirkung in Fettsäuren über. Aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen werden je nach der Konstitution derselben verschiedene Produkte erzeugt. Z. B. zeigt das Benzol sich gegen oxydirende Substanzen[1]) sehr widerstandsfähig und wird erst bei andauernder Einwirkung stark oxydirender Mittel in Wasser und Kohlensäure und etwas Benzoësäure verwandelt. Das aus zwei Benzolresten bestehende Diphenyl: $C_6H_5.C_6H_5$, geht bei der Oxydation in Benzoësäure: $C_6H_5.CO_2H$, über. Naphtalin wird zunächst in Naphtochinon und dann in Phtalsäure verwandelt. Die Oxydationsprodukte der fett-aromatischen Substanzen sind von der Anzahl und Art der Seitenketten, sowie von der des Oxydationsmittels abhängig. Besteht die Seitenkette aus einer Methylgruppe, so wird dieselbe in die Karboxylgruppe verwandelt:

$$\underset{\text{(Toluol)}}{C_6H_5.CH_3} + 3O = \underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H} + H_2O.$$

Bei der Anwesenheit mehrerer Methylgruppen wird successive eine nach der anderen oxydirt und in die Karboxylgruppe übergeführt. Z. B. liefert Mesitylen: $C_6H_3(CH_3)_3$, zuerst Mesitylensäure: $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$, dann Uvitinsäure: $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$, und schliesslich Trimesinsäure: $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Auch längere Seitenketten, z. B. Aethylgruppen, werden zu Karboxylgruppen oxydirt. Aethylbenzol: $C_6H_5.CH_2.CH_3$, liefert Benzoësäure.

Werden fett-aromatische Substanzen oxydirt, in denen die zwei aromatische Kerne verbindende Methylengruppe: $CH_2 =$, enthalten ist, so tritt Sauerstoff an Stelle der beiden Wasserstoffatome jener Gruppe:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + 2O = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

---

[1]) Carius, Ann. (1868 **148**, 50; L. M. Norton, Ber. (1885) **18**, Ref. 620.

Auch das Aethylbenzol, $C_6H_5 . CH_2 . CH_3$, welches ebenfalls die Methylengruppe enthält, die mit Phenyl und Methyl verbunden ist, liefert nach Friedel bei der Oxydation zunächst Acetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_3$. Hierdurch findet die Bildung von Benzoësäure aus Aethylbenzol ihre Erklärung.

Wenn fett-aromatische Substanzen, welche die Methylengruppe: CH ≡, enthalten, der Oxydation unterworfen werden, so entstehen tertiäre Alkohole:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} CH + O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} C.OH.$$

(Triphenylmethan) (Triphenylkarbinol)

Diejenigen Methoden, nach welchen Säuren, Ketone und tertiäre Alkohole durch Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten werden, sind bei diesen Derivaten näher beschrieben.

Sehr bemerkenswerth ist nach A. R. Leeds[1]) das Verhalten von Untersalpetersäure gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, indem dadurch eine Reihe von Oxyverbindungen entsteht. Aus Benzol wird in der Kälte Nitrobenzol, Oxalsäure und Pikrinsäure, in der Wärme werden ausserdem noch andere Körper, unter anderen einer von der Zusammensetzung C_6H_4O (Diphenylchinon: $C_{12}H_8O_2$?) gebildet. Toluol wird in Oxalsäure, Dioxybenzoësäure (Schmelzp. 170°), *o*-Nitrotoluol, Benzoësäure und *β*-Dinitroorein (Schmelzp. 110°) übergeführt. Xylol geht in Oxalsäure, *o*-Nitroxylol, *p*-Toluylsäure und Phtalsäure über, Cymol in Oxalsäure, *α*-Nitrocymol und *p*-Toluylsäure. Aus Naphtalin bilden sich Nitronaphtalin, *α*- und *β*-Dinitronaphtalin, Tetraoxynaphtalin und Naphtodichinon, aus Anthracen Anthrachinon.

B. Specielle Beschreibung der Kohlenwasserstoffe.

Die unten beschriebenen Kohlenwasserstoffe sind in folgende Gruppen eingetheilt:

a) Benzol und Homologe.
b) Diphenylmethangruppe.
c) Diphenyl und Homologe.
d) Naphtalin und Homologe.
e) Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 1993; (1881) **14**, 482.

a) Benzol und Homologe.

1. Benzol: C_6H_6 =

Mol.-Gew. 78. — Zusammens.: 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Geschichte. Das Benzol wurde 1825 von Faraday[1]) bei der Untersuchung einer durch Kompression von Oelgas erhaltenen Flüssigkeit entdeckt und Doppelt-Kohlenwasserstoff benannt. E. Mitscherlich[2]) und fast gleichzeitig Peligot[3]) stellten es 1833 aus Benzoësäure dar und zwar der erstere durch Destillation der Säure mit Kalk, der andere durch Erhitzen von benzoësaurem Kalk (neben Benzophenon und Diphenyl). Von Mitscherlich wurde der Kohlenwasserstoff Benzin genannt. Liebig[4]) änderte diesen Namen in Benzol um. In entscheidender Weise, nämlich durch Ueberführen in Anilin, wurde das Benzol 1845 von A. W. Hofmann[5]) im Theer nachgewiesen und einige Jahre später (1849) von Mansfield[6]) in grösserer Menge aus Theeröl isolirt. Letzterer empfahl die bei der Rektifikation von Spiritus benutzten Apparate anzuwenden und das Benzol durch Krystallisation und Abpressen von der Mutterlauge zu reinigen. Warren de la Rue und H. Müller[7]) entdeckten es in dem Erdöl von Burmah (Rangoontheer).

Bildung. Das Benzol entsteht bei der Zersetzung organischer Substanzen durch starke Hitze und ist daher im Steinkohlentheer und somit auch im Leuchtgase[8]) vorhanden. Berthelot[9]) erhielt es beim Erhitzen von Acetylen in einer gebogenen Glasröhre über Quecksilber auf eine Temperatur, bei welcher das Glas zu erweichen beginnt. Der Kohlenwasserstoff lässt sich aus einer grossen Anzahl seiner Derivate, zu welchen im weiteren Sinne die sämmtlichen aromatischen Substanzen gehören, erhalten, am leichtesten durch Destillation der Benzoësäure mit Kalk. Auch aus Anilin kann er gewonnen

---

[1]) Pogg. Ann. (1825) **5**, 306; Ann. (1834) **9**, 49. Hierbei sei erwähnt, dass Samuel Mellor sich vor einigen Jahren in England auf die Darstellung von Benzol durch Kompression von Steinkohlengas bei 4 und mehr Atmosphären ein Patent ertheilen liess; Englisches Patent 5604 vom 25. November 1882; vergl. Ber. (1884) **17**, Ref. 34. — [2]) Ann. (1834) **9**, 39. — [3]) Ibid. (1834) **9**, 48, 257; (1834) **11**, 277; (1834) **12**, 39. — [4]) Ann. (1834) **9**, 43 Anm. — [5]) Ibid. (1845) **55**, 204; vergl. auch Leigh, Monit. 1865, 446. — [6]) Ann. (1849) **69**, 162. — [7]) J. pr. Chem. (1857) **70**, 300. — [8]) Vergl. Ber. (1869) **2**, 508 (Patent). — [9]) Jahresber. 1866, 515; vergl. Ber. (1884) **17**, Ref. 547.

werden, indem man dasselbe in Diazobenzol oder Phenylhydrazin verwandelt und dann diese beiden Substanzen, wie S. 151 angegeben ist, weiter verarbeitet.

Darstellung. 1. Aus Steinkohlentheer. Nahezu chemisch reines Benzol wird durch sorgfältige fraktionirte Destillation von hochprocentigem Handelsbenzol erhalten. Hierzu dienen Kolonnenapparate von derselben Art, wie sie bei der Rektifikation von Alkohol gebräuchlich sind. Es lieferten z. B. bei der Destillation in solchen Apparaten:

	Benzol von 50 Proc.	Benzol von 90 Proc.
Vorlauf bis 81°	5 bis 10	10 bis 17
Benzol	30 bis 40	65 bis 75
Benzol für Roth	5	10
Toluol	35 bis 40	2 bis 4
Xylol	5 bis 8	

Das sorgfältig durch Destillation gereinigte Benzol erstarrt beim Abkühlen unter 0° zu einer Krystallmasse, welche durch Abpressen von den nicht erstarrenden Beimengungen, besonders Toluol, befreit werden kann. Das wieder geschmolzene Benzol liefert das krystallisirende Benzol. Dasselbe ist aber nie chemisch rein, sondern enthält noch das von V. Meyer entdeckte Thiophen. 2. Aus Benzoësäure. Man mischt 1 Thl. geschmolzene und dann fein gepulverte, möglichst chlorfreie Benzoësäure mit 3 Thln. gelöschtem Kalk und destillirt das Gemenge aus eisernen Röhren, die in einem Verbrennungsofen liegen, oder aus flachen kupfernen Retorten. Das so erhaltene Destillat wird durch Schütteln mit Kalilauge von etwa mitgerissener Benzoësäure befreit, dann mit Wasserdampf destillirt, von dem mit übergegangenen Wasser abgehoben, durch Chlorcalcium und schliesslich durch Natrium getrocknet und aus dem Wasserbade rektificirt. Der hierbei bleibende Rückstand enthält Diphenyl und Benzophenon. Das Benzol aus Benzoësäure ist frei von Thiophen, falls Harz- oder Harn-benzoësäure zur Anwendung gekommen ist. War die Benzoësäure dagegen aus thiotolenhaltigem Toluol dargestellt und in Folge dessen nicht frei von Thiophensäure, so ist dem daraus erhaltenen Benzol Thiophen beigemischt.

Eigenschaften. Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Brechungsindex 1,5), welche in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt, die bei 4° schmilzt. Es siedet bei 80,5° [1]). Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Ein Gemenge von Benzol und Wasser siedet nach Naumann bei 69°.

---

[1]) V. Meyer, Ber. (1882) 15, 2893, beobachtete den Siedepunkt (corr.) bei 80°.

Das specifische Gewicht beträgt bei 0^0 = 0,899, bei 5^0 = 0,895, bei 10^0 = 0,889, bei 15^0 = 0,885, bei 20^0 = 0,879, bei 25^0 = 0,872, bei 30^0 = 0,861, bei 40^0 = 0,8566.

Das Benzol ist kaum in Wasser löslich, von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, wird es leicht gelöst. Andererseits ist es selbst ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze, Asphalt, Oele, Alkaloïde und viele andere organische Substanzen.

Angezündet brennt das Benzol mit leuchtender [1]), stark russender Flamme. Wird es in Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, so geht es unter Abscheidung von Kohle in Wasserstoff, Acetylen, Diphenyl, Triphenylen [Berthelot[2])], Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol und Picen [G. Schultz[3])] über. Durch Oxydations- und Reduktionsmittel wird das Benzol nur sehr schwer angegriffen[4]). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Benzol entstehen je nach den Bedingungen Additionsprodukte oder Substitutionsprodukte. Lässt man Jod in Gegenwart von Jodsäure, Chlor oder Brom in Gegenwart von Jod, Antimonchlorid oder anderen Halogenüberträgern auf Benzol einwirken, so bilden sich nur Substitutionsprodukte. Salpetersäure erzeugt in der Kälte Mononitrobenzol, ein Gemisch von koncentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bildet in der Kälte ebenfalls Mononitrobenzol, in der Wärme die drei isomeren Dinitrobenzole (Hauptprodukt *m*-Dinitrobenzol). Lässt man koncentrirte Schwefelsäure auf Benzol einwirken, so entsteht je nach der Koncentration, Menge der Säure oder der Temperatur Sulfobenzid, Benzolmonosulfosäure oder Benzoldisulfosäure.

Der Wasserstoff des Benzols kann theilweise durch Kalium ersetzt werden, wenn man den Kohlenwasserstoff und das Metall auf 240 bis 250^0 erhitzt [Abeljanz[5])]. Die Pikrinsäureverbindung des Benzols ist unbeständig. Aldehyde und Alkohole erzeugen mit Benzol bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln Kondensationsprodukte.

Das Benzol verwandelt sich in dem thierischen Organismus in Phenol (Schultzen und Naunyn), resp. in die aus demselben entstehende Phenylschwefelsäure [Baumann und Herter[6])]. Die physiologischen Wirkungen des Benzols sind von Grandhomme[7]) näher untersucht worden.

---

[1]) Nach Frankland und Thorn, Ber. (1878) **11**, 257, giebt 1 Thl. Benzol mit Wasserstoff gemischt so viel Licht, wie 5,793 Thle. Wallrath; mit Kohlenoxyd soviel wie 6,1 Thle. und mit Grubengas soviel wie 7,7 bis 7,8 Thle. Wallrath. — [2]) Ann. (1867) **142**, 251. — [3]) Ann. (1874) **174**, 230; (1880) **203**, 118. — [4]) Ber. (1885) **18**, Ref. 620. — [5]) Ber. (1872) **5**, 1027. — [6]) Zeitschr. physiolog. Chem. **1**, 264. — [7]) Vergl. dessen Broschüre: Die Theerfarbenfabriken der Aktien-Gesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst am Main in sanitärer und socialer Beziehung; Heidelberg 1883.

Hiernach wirken die Dämpfe von Benzol anästhesirend. Beim Einathmen derselben werden Thiere zuerst unruhig bei beschleunigtem Puls und gesteigerter Respiration. Bei Verdunstung beträchtlicher Quantitäten folgt Betäubung, noch grössere Mengen (z. B. für Katzen die Verdunstung von circa 50 g) wirken tödtlich, und zwar tritt der Tod unter epileptiformen Krämpfen ein. Bei der Einathmung von circa 10 g Benzol entstehen beim Menschen durch Reizung der Nervencentren: Eingenommensein des Kopfes, Schwindel, Ohrensausen, Brech- und Hustenreiz, sowie Schläfrigkeit. Bei grösseren Gaben (40 bis 50 g) erfolgt unter reichlicher Schweisssecretion eine der Chloroformwirkung ähnliche Anästhesie. In Färbereien, in welchen Stoffe durch Benzol entfettet werden, bedingen die Benzoldämpfe bei den Arbeitern einen Zustand förmlicher Trunkenheit. Oft klagen die Arbeiter auch über Ameisenkriechen und Trockenheit in der Haut, was nach Perrin von der Auflösung des die Haut bedeckenden Fetttalgüberzuges herrührt. Dass übrigens ziemlich grosse Mengen von Benzoldämpfen vertragen werden, beweist der normale Gesundheitszustand der Arbeiter in Gummifabriken, trotzdem dieselben sich in einer mit Benzoldämpfen stark geschwängerten Luft aufhalten.

Erkennung. Das Benzol lässt sich durch seinen Siedepunkt, sein Erstarren in einer Kältemischung, seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und die Bildung von Nitrobenzol (in Anilin überzuführen) und von Dinitrobenzol (Schmelzp. 89°) leicht erkennen.

Handelsprodukt und Werthbestimmung.

Unter den Namen Benzol oder seltener Benzin (Steinkohlentheerbenzin) kommen verschiedene Produkte in den Handel, welche neben dem Kohlenwasserstoff Benzol: C_6H_6, noch dessen Homologe (besonders Toluol und Xylol), ferner Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, Schwefelkohlenstoff, Thiophene, Cyanmethyl, Isocyanür und andere Körper enthalten, deren Siedepunkte von circa 60 bis 140° liegen. Zur Darstellung von reinem Anilin, sogenanntem Anilin für Blau, dient ein äusserst sorgfältig durch Waschen mit Natronlauge und koncentrirter Schwefelsäure und häufige Destillationen gereinigtes Präparat, welches fast nur aus Benzol: C_6H_6, besteht und daher beinahe vollständig bei dem Siedepunkte des letzteren (80,5°) übergeht. Dieser Körper erstarrt daher in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse. Trotzdem enthält er stets noch mehr oder weniger von Petroleumkohlenwasserstoffen, welche dann bei der Darstellung von Nitrobenzol unverändert bleiben und daher auch als „neutrale Oele“ bezeichnet werden. Ausserdem findet sich in diesem „Benzol für Blau“ immer noch etwas Thiophen, welches durch die Isatinreaktion nachweisbar ist.

Ausser dem Benzol für Blau kommen noch besonders drei Sorten von Benzol in den Handel, welche mit Rücksicht auf ihren

Siedepunkt als 30-procentige, 50-procentige und 90-procentige Handelswaare unterschieden werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Alles, was unter 100° übergeht, als Benzol betrachtet und dass die Menge des letzteren in Volumprocenten angegeben wird. Ein 50-procentiges Benzol ist also ein solches, von welchem 50 Volumprocente unter 100° überdestilliren.

Was die Ausführung der Analyse des Benzols und derjenigen anderen Körper (wie Toluol, Anilin, Benzylchlorid, Benzaldehyd u. s. w.), deren Werth durch fraktionirte Destillation bestimmt wird, anbetrifft, so ist bis jetzt in der Technik noch keine einheitliche Methode festgestellt[1]). Es ist nun jedem Chemiker bekannt, dass das Material des Gefässes Kupfer oder Glas), die Grösse des Gefässes, die Schnelligkeit des Destillirens, die mehr oder weniger sorgfältige Kühlung, der Barometerstand, der Stand und die Art der Thermometer mehr oder weniger das erhaltene Resultat beeinflussen. Aus diesem Grunde kann es nicht auffällig sein, dass öfters grössere oder geringere Abweichungen in den Resultaten der Analyse von Lieferant und Abnehmer vorkommen können, wenn die Methode der Analyse nicht auf das Genaueste vereinbart ist. Im allgemeinen verfährt man bei Analysen des Benzols und anderer durch fraktionirte Destillation zu bestimmender Substanzen so, dass man 100 bis 250 ccm aus einem gewöhnlichen Kolben von Glas[2]) mit Ansatzrohr destillirt, die Dämpfe durch einen Kühler gehen lässt und das Destillat in graduirten Cylindern auffängt. Man benutzt natürlich genaue, eventuell in halbe, fünftel oder zehntel Grade eingetheilte Thermometer, deren Kugel man circa 1 bis 2 cm unterhalb des Ansatzrohres anbringt[3]). Sehr empfehlenswerth sind Thermometer mit verstellbarer Skala[4]), bei deren Benutzung man sich von dem gerade vorhandenen Barometerstande emancipiren kann. Von diesen Thermometern lässt man sich am besten zwei Sorten herstellen, von welchen die eine (I), deren Skala von 40 bis circa 160° reicht, für niedriger siedende, die andere (II) mit einer Skala von 100 bis circa 250° und darüber, für höher siedende Körper bestimmt ist. Soll nun ein bestimmtes Handelsprodukt, z. B. Anilin, untersucht werden, so destillirt man zunächst ein Muster Blauanilin, dessen Siedepunkt genau bei 182° liegt —

---

[1]) Vergl. G. Lunge, Ind. (1884) 7, 150; die Industrie der Steinkohlen-Destillation (Braunschweig 1882), S. 269 und S. 347. — [2]) Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten (Methylalkohol, Benzol etc.) sind Gefässe aus Kupfer entschieden vorzuziehen. — [3]) In England bedient man sich zur Prüfung des Benzols einer Retorte von 8 Unzen Inhalt, durch deren Tubus ein Thermometer in die siedende Flüssigkeit (!) taucht. — [4]) Diese Thermometer sind für circa 15 bis 20 Mark von Florenz Müller in Berlin, Marienstrasse 4, oder Fuess in Berlin, Alte Jacobstrasse, zu beziehen.

daher als Type bezeichnet — und stellt, wenn 60 Proc. des Anilins übergegangen sind, die Skala des Thermometers II so ein, dass das obere Ende des Quecksilberfadens genau bei 182° steht. Darauf wird mit Hülfe dieses so eingestellten Thermometers aus demselben Gefässe und mit derselben Flamme das zu untersuchende Anilin fraktionirt und das Destillat in einem graduirten Cylinder aufgefangen. Zum Einstellen des Thermometers I benutzt man den Dampf siedenden Wassers.

Die drei Handelssorten von Benzol, welche oben als 30-procentig, 50-procentig und 90-procentig bezeichnet wurden, sind natürlich Gemenge von Benzol mit anderen Körpern, namentlich mit Toluol und Xylol. Es destillirten z. B. von 100 Raumtheilen Benzol von:

	30 Proc.	50 Proc.	90 Proc.
bis 85°	0 Proc.	0 Proc.	25 Proc.
„ 90°	2 „	4 „	70 „
„ 95°	12 „	26 „	83 „
„ 100°	30 „	50 „	90 „
„ 105°	42 „	62 „	94 „
„ 110°	70 „	71 „	97 „
„ 115°	82 „	82 „	98 „
„ 120°	90 „	90 „	99 „

Ein 90-procentiges Benzol, welches aus 70 Proc. reinem Benzol und 30 Proc. reinem Toluol besteht, und das specif. Gewicht 0,8805 zeigt, siedet nach Nickels bei der Destillation aus einer Retorte von 8 Unzen Inhalt, wie folgt:

bis	86,2° . . .	5 Proc.
„	86,6° . . .	10 „
„	87,2° . . .	20 „
„	87,8° . . .	30 „
„	88,8° . . .	40 „
„	89,8° . . .	50 „
„	91,4° . . .	60 „
„	93,2° . . .	70 „
„	96,2° . . .	80 „
„	102,0° . . .	90 „

Auf Schwefelkohlenstoff kann mit alkoholischer Kalilösung oder alkoholischem Ammoniak geprüft werden. Mit dem ersteren

Reagens geht der Schwefelkohlenstoff in xanthogensaures Kali über, welches sich in Krystallen abscheidet. Durch alkoholisches Ammoniak wird Schwefelkohlenstoff in Schwefelcyanammonium übergeführt, welches mit Eisenchlorid sich blutroth färbt.

$$CS_2 + KOH + C_2H_5.OH = HO_2 + CS(O.C_2H_5)SK$$
$$CS_2 + 2NH_3 = H_2S + CSN(NH_4).$$

Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol verschleiert den wahren Gehalt an Benzol, und ist es daher nöthig, ihn bei einer genauen Analyse zu entfernen. Dieses geschieht nach Nickels[1]) in hinreichendem Maasse durch zweimaliges halbstündiges Schütteln des Benzols, das erste Mal mit 10, das zweite Mal mit 5 Volumprocenten einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol. Nach dem Abfiltriren des xanthogensauren Kalis wird das Filtrat mit Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen und der Rückstand nach Schütteln mit Gyps (zur Entfernung des Wassers) destillirt. Letzteres geschieht am besten mit einem Dephlegmator, z. B. einem Linnemann'schen oder Hempel'schen Aufsatz. Das specifische Gewicht ist nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs niedriger. Nach Nickels wird das specifische Gewicht des Benzols durch 1 Vol.-Proc. Schwefelkohlenstoff um 0,0033, durch 2 Vol.-Proc. um 0,0065, durch 3 Vol.-Proc. um 0,0093 erhöht.

Ein Gehalt an Petroleumkohlenwasserstoffen, welche sich bei der Darstellung des Theers neben Benzol bilden und daher im Rohbenzol finden, aber auch dem Handelsbenzol absichtlich zugesetzt sein können, wird durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nachgewiesen. Das specifische Gewicht der Petroleumkohlenwasserstoffe, welche in dem Rohbenzol vorkommen, ist erheblich niedriger (0,65 bis 0,75) als das des Benzols und dessen Homologen (0,87 bis 0,89). Durch Salpeterschwefelsäure werden die ersteren nicht angegriffen, während das Benzol und dessen Homologen in hochsiedende Nitrokörper übergehen, welche leicht durch Destillation von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen getrennt werden können. Ferner ist zu bemerken, dass Theerasphalt von Benzol und dessen Homologen, aber nicht von Petroleumkohlenwasserstoffen gelöst wird.

Von den letzteren, welche aus dem Rohpetroleum in grösseren Mengen isolirt werden, unterscheidet man nach den Siedepunkten besonders folgende Produkte:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
1. Petroläther	40 bis 70°	0,64 bis 0,66,
2. Gasolin	65 „ 90°	0,67
3. Petroleumbenzin	90 „ 110°	6,69 „ 0,71,
4. Künstliches Terpentinöl	über 120°	0,73 „ 0,75.

[1]) Chem. News 43, 148, 250; (1885) 52, 170.

Das Handelsbenzol muss ausserdem gut mit Schwefelsäure gewaschen sein. Es soll daher farblos sein und darf beim Schütteln mit Schwefelsäure von 66° B. letztere nur schwach färben. Tritt bei dieser Reaktion eine starke Bräunung der Schwefelsäure ein, so ist dadurch ein Gehalt des Benzols an ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und an Thiophen angezeigt. Letzteres wird ausserdem noch durch die Isatinreaktion nachgewiesen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das Thiophen werden durch Schwefelsäure polymerisirt oder in Sulfosäuren verwandelt. Auf Grund dieses Verhaltens wird neuerdings auch an die Producenten das Verlangen gestellt, dass nur gewisse Bruchtheile des Handelsbenzols von der Schwefelsäure aufgenommen werden dürfen. Auch benutzt man das Verhalten gegen Brom zur Beurtheilung der Reinheit des Benzols. Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (und auch das Thiophen) sich mit Brom zu farblosen Bromiden vereinigen, so kann man den Gehalt des Handelsbenzols an diesen Beimengungen durch Titriren mit Bromwasser feststellen. Beim Eingiessen einer Salpetersäure von 40° B. in Benzol dürfen keine weissen Dämpfe entstehen; beim Schütteln damit soll sich das Benzol nicht färben.

Verwendung. Das Benzol wird in sehr grossen Massen zur Darstellung von Nitrobenzol, Dinitrobenzol und Benzoldisulfosäure resp. der daraus erzeugten Basen und Resorcin gebraucht, welche Substanzen dann wieder als Ausgangsmaterialien für eine grosse Anzahl von künstlichen Farbstoffen dienen.

100 Thle. Benzol liefern der Theorie nach:

157,6	Thle.	Nitrobenzol
119,2	„	Anilin
215,3	„	Dinitrobenzol
155,1	„	Dimethylanilin
191	„	Diäthylanilin.

Es findet ferner in unverarbeitetem Zustande Anwendung zum Karburiren von Leuchtgas (Longbottom stellte Leuchtgas durch Imprägniren von Luft mit Benzoldampf dar), dann als Mittel gegen Hautexantheme und gegen Krätze. Es ist auch als Mittel gegen die Parasiten der Hausthiere vorgeschlagen worden und zwar in Form einer Emulsion, die aus 10 Thln. Benzol, 5 Thln. schwarzer Seife und 85 Thln. Wasser besteht (Gille). Eine ausgedehnte Anwendung findet es als Lösungsmittel von Fetten, Harzen, Guttapercha, Kautschuk, Alkaloïden. Da es durch den Sauerstoff der Luft nicht verharzt und durch Destillation der erhaltenen Lösungen leicht wieder gewonnen werden kann, so besitzt es grosse Vorzüge vor dem Terpentinöl. Es dient daher zur Bereitung von Lacken und Firnissen, zur Trennung des in ihm löslichen Chinins von dem darin unlöslichen Cinchonin und zur Fleckenreinigung (trockene Wäsche). Als gutes Flecken-

wasser für den Hausgebrauch wird ein Gemenge von 25 Thln. Benzol, 5 Thln. Aether und 5 Thln. absolutem Alkohol empfohlen. Das englische Fleckenwasser, welches Fett-, Theer-, Harz-, Wachs-, und Säure-Flecke aus allen Stoffen entfernt, wird bereitet, indem man 10 Thle. Benzol mit 100 Thln. Alkohol (95 Proc.) versetzt und 35 Thle. Ammoniak von 0,875 specif. Gewicht hinzugiebt. Als besonders geeignet zum Fleckenreinigen wird die Benzolmagnesia empfohlen, eine aus trockener kohlensaurer oder gebrannter Magnesia und Benzol bereitete feuchte Masse. Dieselbe wird entweder einfach auf den Fettfleck gestreut und nach dem Verdunsten des Benzols abgeklopft, oder man bringt den zu reinigenden Stoff auf eine Unterlage von Fliesspapier, bestreut ihn mit Benzolmagnesia, bedeckt letztere mit Fliesspapier und treibt das Benzol durch Darüberfahren mit einem gelinde erwärmten Bügeleisen aus. Die Operation wird so lange wiederholt, bis der Fettfleck verschwunden ist. Auch Schmucksachen und Elfenbeinarbeiten können durch Auftragen von Benzolmagnesia und Entfernen der Magnesiatheilchen mittelst eines Pinsels oder einer Bürste gereinigt werden. Das Benzol ist — neben Nitrobenzol — von Rudberg[1]) als Zusatz zu Nitroglycerin empfohlen worden, um das Gefrieren des letzteren bei niedriger Temperatur zu verhindern.

Anhang zu Benzol: Das Thiophen.

Das von V. Meyer[2]) entdeckte Thiophen: $C_4H_4S = \begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown\!\diagup \\ S \end{matrix}$, bildet einen ständigen Begleiter des aus Steinkohlentheer gewonnenen Benzols, welches davon circa 0,5 Proc. enthält.

Zur Isolirung[3]) des Thiophens aus dem Handelsbenzol verfährt man nach V. Meyer in der Weise, dass man dasselbe mit $^1/_{20}$ Thl. oder weniger koncentrirter Schwefelsäure einige Stunden schüttelt, die erhaltene schwarze Säureschicht nach Entfernung des Benzols sofort mit Wasser verdünnt und auf das Bleisalz der Sulfosäure verarbeitet. Aus 2000 kg Benzol wurden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure 14,4 kg Bleisalz erhalten. Letzteres wird gepulvert, mit $^1/_4$ seines Gewichtes Salmiak innig vermischt und destillirt. Dabei gehen Wasser und Oel über. Letzteres enthält fast reines Thiophen. Aus den oben erwähnten 2000 kg Benzol entstanden 1944 g reines Thiophen.

Einfacher gewinnt man nach K. E. Schulze[4]) das Thiophen aus der rohen Reinigungssäure, welche durch drei- bis vierstündiges Schütteln von 20 Thln. konstant siedendem Benzol mit 1 Thl. koncentrirter Schwefelsäure erhalten wird, indem man diese Reinigungssäure sofort nach der Trennung von Benzol mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das Oel abtrennt und die verdünnte Säure mit Wasserdampf behandelt.

---

[1]) St. Mierzinski, Die Theerfarbstoffe. Leipzig 1878, S. 16. — [2]) Ueber Thiophen und dessen Derivate und Homologe vergl. Ber. (1882) **15**, 2893; (1883) **16**, 1465, 1624, 2172, 2968; (1884) **17**, 787, 792, 1338, 1341, 1558, 1563, 1566, 2073, 2641, 2648; (1885) **18**, 217, 454, 456, 497, 526 bis 568, 688, 1114, 1326, 1488, 1601, 1770, 1832, 2251, 2300, 3003, 3027. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1467; (1884) **17**, 2642. — [4]) Ber. (1885) **18**, 497.

Dabei zerlegt sich die Thiophensulfosäure in Schwefelsäure und Thiophen, welches letztere mit den Wasserdämpfen übergeht. K. E. Schulze erhielt aus der angewandten Säure circa 3,5 Volumprocent Rohthiophen, von welchem 83 Proc. bei 84° siedeten. Die höher siedenden Verunreinigungen bestanden aus Xylolen und Trimethylbenzolen. Diese Substanzen treten ganz zurück, wenn man die Reinigungssäure vor der Destillation mit Wasserdampf mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt.

Neuerdings zeigten V. Meyer und O. Stadler[1]), dass man durch Zusatz von Brom zu dem Handelsbenzol das Thiophen in Gestalt von Dibromthiophen fraktionirt ausfällen kann.

Künstlich lässt sich das Thiophen nach einer Reihe von Methoden darstellen. V. Meyer und T. Sandmeyer[2]) erhielten es beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel. Es bildet sich ferner nach V. Meyer[3]) und Aug. Kekulé beim Durchleiten von Schwefeläthyldämpfen durch eine glühende Röhre. Es entsteht nach Nahmsen[4]), wenn man Aethylen, Leuchtgas oder Ligroïndämpfe über erhitzten Pyrit leitet. Derselbe stellte es durch Erhitzen von Krotonsäure oder Buttersäure, Paraldehyd oder Aether mit Schwefelphosphor dar.

Weit bessere Resultate erhielten jedoch J. Volhard und H. Erdmann[5]), indem sie Bernsteinsäureanhydrid oder geeigneter 1 Thl. bernsteinsaures Natron mit 1 bis 2 Thln. Phosphortrisulfid erhitzten. Aus 100 g bernsteinsaurem Natron wurden 20 bis 25 g Thiophen erhalten. C. Paal und J. Tafel[6]) stellten das Thiophen aus Schleimsäure: $\begin{matrix}CH(OH)-CH(OH)-CO_2H\\|\\CH(OH)-CH(OH)-CO_2H\end{matrix}$ dar. Wird die letztere nämlich mit Schwefelbaryum bei höherer Temperatur (200 bis 210°) behandelt, so entsteht die bei 126 bis 127° schmelzende Thiophenmonokarbonsäure: $C_5H_4SO_2$ (Ausbeute 10 bis 12 Proc. der theoretischen Menge), deren Kalksalz bei der Destillation mit Kalk in Thiophen übergeht. Dieselben[7]) erhielten das Thiophen auch durch Destillation von 1 Thl. Erythrit: $\begin{matrix}CH(OH).CH_2(OH)\\|\\CH(OH).CH_2(OH)\end{matrix}$, mit 1 Thl. Phosphorpentasulfid und 10 Thln. Sand. Die Ausbeute betrug 12 Proc. vom Gewicht des angewandten Erythrits.

Das Thiophen[8]) bildet ein farbloses, wasserhelles, äusserst leicht bewegliches Oel, vom konstanten Siedepunkt 84° (corr.), das in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt. Sein spec. Gew. ist 1,1 bei 15°, 1,062 bei 23°; von Wasser wird es nicht gelöst. In kalter konzentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf, wird aber dabei unter Braunfärbung vollkommen zerstört. Diese Zerstörung lässt sich vermeiden oder wenigstens beschränken, wenn man das Thiophen mit indifferenten Oelen verdünnt. Im letzteren Falle entsteht Thiophensulfosäure. Der Geruch des Thiophens ist nur schwach und wenig charakteristisch. Gegen Alkalien und selbst Alkalimetalle ist es beständig, so dass es selbst ohne Veränderung mit Natrium gekocht werden kann. Salpetersäure oxydirt es mit grosser Heftigkeit. Mit Jodmethyl verbindet es sich nicht. Beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht das dem Diphenyl sehr ähnliche, bei 83° schmel-

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 1489. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2176. — [3]) Ber. (1885) **18**, 217. — [4]) Ber. (1885) **18**, 217. — [5]) Ber. (1885) **18**, 454. — [6]) Ber. (1885) **18**, 456. — [7]) Ber. (1885) **18**, 688. — [8]) Ber. (1883) **16**, 1471; (1885) **18**, 1601.

zende Dithienyl[1]): $C_8H_6S_2$. Chlor und Brom liefern Substitutionsprodukte[2]), welche den entsprechenden Benzolderivaten sehr ähnlich sind. In ganz analoger Weise wie das Benzol liefert das Thiophen mit Aldehyden, Alkoholen, z. B. mit Chloral, Bromal, Methylal oder mit Chloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid Kondensationsprodukte[3]). Doppelketone oder Ketonsäuren, welche die Gruppe CO—CO enthalten, liefern, am besten in Eisessig, mit Thiophen und koncentrirter Schwefelsäure gefärbte Kondensationsprodukte[4]). Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten des Thiophens gegen das Isatin, mit welchem es in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure eine schön blaue Reaktion liefert. Ganz in derselben Weise wie das Thiophen verhalten sich dessen Derivate (ausgenommen Nitrothiophen), Homologe und deren Derivate gegen Isatin und Schwefelsäure, so dass diese Reaktion ganz allgemein zur Erkennung von Gliedern der Thiophengruppe und auch des Isatins dienen kann. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so gross, dass $^1/_{20}$ mg Isatin in der Kälte mit Schwefelsäure und rohem Benzol behandelt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit giebt. Beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von $^1/_{2000}$ mg eine deutliche grünblaue Färbung ein. Das Kondensationsprodukt des Thiophens mit Isatin wurde bereits 1879 von Baeyer[5]) aus Rohbenzol und Isatin erhalten und als Indophenin bezeichnet. Es besitzt die Formel $C_{12}H_7NOS$. V. Meyer[6]) wurde 1882 durch diese Reaktion auf die Entdeckung des Thiophens geführt.

2. Toluol: $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3 =$

Mol.-Gew. 92. — Zusammens. 91,30 Proc. C und 8,69 Proc. H.

Geschichte und Bildung. Pelletier und Walter[7]) fanden 1837 das Toluol in einem Oel, das als Nebenprodukt bei der Bereitung von Leuchtgas aus Harz erhalten war, und nannten es Retinaphta. Sie gaben dem Körper die richtige Formel C_7H_8. Von Mansfield[8]) wurde es im Steinkohlentheer entdeckt. Cahours[9]) und Völkel[10]) erhielten es aus Holzgeist und Holztheer. Ersterer bezeichnete es als Toluën. Deville[11]) fand das Toluol unter den Produkten der trockenen Destillation des Tolubalsamharzes und nannte es Benzoën. Glénard und Boudault[12]) stellten es auf demselben Wege aus Drachenblut dar und bezeichneten es als Dracyl. Von Warren de la Rue und H. Müller[13]) wurde es 1856 in dem Erdöl von Burmah (Rangoontheer) aufgefunden. Noad[14]) erhielt das

[1]) Ber. (1884) **17**, 789. — [2]) Ber. (1883) **16**, 1469, 1472, 2172; (1884) **17**, 794. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2969; (1884) **17**, 790, 1341. — [4]) Ber. (1883) **16**, 2971. — [5]) Ber. (1879) **12**, 1311; vergl. Ber. (1883) **16**, 1477. — [6]) Ber. (1882) **15**, 2893. — [7]) Ann. (1837) **23**, 150; (1838) **28**, 297. — [8]) Ibid. (1849) **69**, 179. — [9]) Ibid. (1850) **76**, 286. — [10]) Ibid. (1853) **86**, 335. — [11]) Ibid. (1842) **44**, 304. — [12]) J. pr. Chem. (1844) **31**, 111; (1844) **33**, 459. — [13]) Ibid. (1857) **70**, 300. — [14]) Ann. (1847) **63**, 305.

Toluol bei der Destillation von Toluylsäure mit Aetzbaryt. Cannizaro[1]) bereitete es aus Benzylalkohol mit Aetzkali. Sehr wichtig für die Geschichte des Toluols und die der aromatischen Verbindungen überhaupt ist die Beobachtung von Fittig und Tollens[2]), nach welcher ein Gemenge von Brombenzol und Jodmethyl in ätherischer Lösung mit Natrium in Toluol (Methylbenzol) verwandelt wird.

Darstellung. Das in den Handel kommende Toluol — auch 0-procentiges Benzol genannt — wird durch fraktionirte Destillation der neutralen, bei 100 bis 120° siedenden Antheile des Steinkohlentheers erhalten.

Eigenschaften. Das Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit, welche auch bei — 20° nicht erstarrt. Es besitzt bei 0° das specifische Gewicht 0,882, bei 15°: 0,872, bei 20°: 0,865, bei 35°: 0,851. Von Wasser wird es nicht aufgenommen. Im Uebrigen besitzt es die Löslichkeit und das Lösungsvermögen des Benzols. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein Gemenge der drei Mononitrotoluole. Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erzeugt besonders das charakteristische α-Dinitrotoluol (Schmelzp. 70,5°). Chlor verwandelt im Dunkeln oder zerstreuten Tageslicht das Toluol in Substitutionsprodukte, bei denen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Chlor ersetzt sind, im hellen Sonnenlicht resp. in der Wärme entstehen Benzylchlorid, Benzalchlorid und schliesslich Benzotrichlorid (vergl. S. 160). Ad. Renard[3]) beobachtete, dass bei der Elektrolyse von Toluol etwas Benzaldehyd gebildet wird. Wird Toluol durch eine glühende Röhre geleitet, so entstehen Benzol, Diphenyl, Phenanthren, Anthracen und wahrscheinlich Ditolyl [Berthelot, Gräbe][4]). Ein Gemenge von gleichen Molekülen Benzol und Toluol liefert dabei Naphtalin, Diphenyl, Phenyltolyl, Ditolyle, Methylendiphenylene, Phenanthren, Anthracen, *p*-Diphenylbenzol und andere nicht genügend untersuchte Kohlenwasserstoffe [Carnelley][5]). Beim Ueberleiten von Toluoldampf über erhitztes Bleioxyd erhielt Lorenz[6]) Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren und flüssige Kohlenwasserstoffe. Lässt man Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken, so entstehen reichliche Mengen von *o*-Xylol[7]).

---

[1]) Ann. (1854) **90**, 252. — [2]) Ann. (1864) **131**, 303. — [3]) Ber. (1881) **14**, 1206. — [4]) Ibid. (1874) **7**, 48. — [5]) Ibid. (1880) **13**, 2423. — [6]) Ibid. (1874) **7**, 1098. — [7]) Ibid. (1881) **14**, 2625.

Handelsprodukt, Verwendung und Prüfung. Das Toluol findet sich stets in dem Handelsbenzol und macht in den höher siedenden Sorten desselben sogar öfters den Hauptbestandtheil aus. Seine Anwesenheit ist zu der Bereitung einiger Farbstoffe aus dem Rohbenzol, z. B. des Fuchsins, sogar nothwendig. Das durch fraktionirte Destillation möglichst gereinigte Toluol, welches auch in den Handel kommt, findet zu der Darstellung von Nitrotoluol und Toluidin, von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid resp. Benzaldehyd, Benzoësäure- und Zimmtsäure Verwendung.

100 Thle. Toluol geben der Theorie nach:
148,9 Thle. Nitrotoluol,
116,3 „ Toluidin,
115,3 „ Benzaldehyd.

Das Toluol dient ausserdem als Lösungsmittel für Harze und Fette.

Das Handelstoluol muss gut gewaschen sein und sich mit koncentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Die Werthbestimmung geschieht durch Destillation und zwar müssen bis 120° von dem rohen Toluol mindestens 90 Proc. überdestilliren. An reines Toluol werden hingegen weit höhere Anforderungen gestellt, und muss dasselbe möglichst von 110 bis 113° überdestilliren (besonders 111 bis 112°).

Thiotolene.

In dem nicht auf das Sorgfältigste mit koncentrirter Schwefelsäure gewaschenen Toluol findet sich als Begleiter das dem Thiophen ganz analoge Thiotolen[1]) oder Methylthiophen: $C_4H_3(CH_3)S$. Dasselbe bildet in reinem Zustande ein farbloses, leicht bewegliches, nicht stark riechendes Oel, welches konstant bei 113° (korr.) siedet. Das spec. Gew. beträgt 1,0194 bei 18°. Mit Isatin oder Phenanthrenchinon[2]) kondensirt es sich in Gegenwart von Schwefelsäure zu gefärbten Produkten, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es die bei 118° schmelzende α-Thiophensäure. Es ist kein einheitliches Produkt, sondern besteht aus 2 isomeren Thiotolenen (β- und γ-). Ein einheitliches (β-) Thiotolen lässt sich aus Jodthiophen[3]) nach der Reaktion von Wurtz (s. S. 153) erhalten; bei der Oxydation geht es in die bei 126° schmelzende β-Thiophensäure über (s. S. 173). γ-Thiotolen entsteht durch Destillation von brenzweinsaurem Natron mit Phosphortrisulfid und liefert durch Oxydation die bei 136° schmelzende γ-Thiophensäure.

---

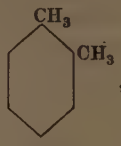
[1]) Ber. (1884) **17**, 787, 2852; (1885) **18**, 456, 544, 1326, 3005. — [2]) Laubenheimer, Ber. (1875) **8**, 224; Odernheimer, Ber. (1884) **17**, 1338. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1562.

Xylole: $C_8H_{10} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Mol.-Gew. = 106; Zusammens.: 90,56 Proc. C und 9,44 Proc. H.

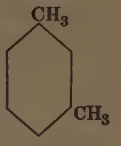
Das im Steinkohlentheeröl vorkommende Xylol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus den drei isomeren Kohlenwasserstoffen:

3. Ortho-xylol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$ =



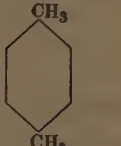
,

4. Meta-xylol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ =



und

5. Para-xylol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\end{cases}$ =



Geschichte. Rohes Xylol scheint bereits von Mansfield[1]), dann später von Ritthausen[2]) und Hilkenkamp[3]) aus Steinkohlentheeröl isolirt worden zu sein. Auch die von Cahours[4]) und von Völckel[5]) aus Holztheer abgeschiedenen, gegen 130° siedenden Kohlenwasserstoffe waren wahrscheinlich ein Gemenge von Xylol und Toluol. Einen möglichst reinen, bei 140° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{10} erhielten zuerst Warren de la Rue und H. Müller[6]) aus dem Erdöl von Burmah und H. Müller[7]) aus Steinkohlentheeröl. Das Xylol des Steinkohlentheers wurde dann später besonders von Beilstein[8]), Béchamp[9]), Fittig und O. Jacobsen untersucht. Fittig[10]) wies nach, dass in dem rohen Xylol zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{10} vorkommen, die er Metaxylol und Paraxylol nannte. Von diesen hatte er den ersteren[11]) in Gemeinschaft mit Velguth bereits früher durch Destillation der Mesitylensäure mit Kalk dargestellt und als Isoxylol bezeichnet, den anderen mit Glinzer[12]) bei der Einwir-

[1]) Ann. (1849) **69**, 179. — [2]) J. pr. Ch. (1854) **61**, 74. — [3]) Ann. (1885) **95**, 89. — [4]) Jahresb. 1850, 492. — [5]) Ann. (1853) **86**, 331. — [6]) J. pr. Ch. (1857) **70**, 300; vergl. Pawlewski, Ber. (1885) **18**, 1915. — [7]) Zeitschr. (1864) 161. — [8]) Ann. (1855) **133**, 32. — [9]) Compt. rend. **59**, 47. — [10]) Ann. (1870) **153**, 265. — [11]) Ann. (1868) **148**, 1. — [12]) Ann. (1865) **136**, 303.

kung von Natrium auf ein Gemenge von rohem Bromtoluol und Jodmethyl erhalten und unter dem Namen Methyltoluol beschrieben. In reinem Zustande wurde das *p*-Xylol aus *p*-Bromtoluol von Jannasch[1]) erhalten. Der von Fittig und Bieber[2]) zuerst durch Destillation von *p*-Xylylsäure mit Kalk dargestellte und Orthoxylol benannte Kohlenwasserstoff wurde von O. Jacobsen[3]) aus dem Steinkohlentheer isolirt.

Das Xylol diente früher wesentlich als Lösungsmittel (sogenannte solvent naphta). In den letzten Jahren wird es in grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet und zu diesem Zweck entweder auf Xylidin oder Kumidin verarbeitet.

Bildung. Die drei Xylole treten bei der Zersetzung organischer Substanzen (Holz, Steinkohle) durch starke Hitze auf. Das Mengenverhältniss, in dem die drei Isomeren bei dieser Reaktion entstehen, ist kein konstantes, sondern hängt von dem Ausgangsmaterial sowie der Destillationstemperatur ab, jedoch bildet die Metaverbindung das Hauptprodukt. Daher enthält auch das Xylol[4]), welches beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein zum Glühen erhitztes Rohr erzeugt wird, wesentlich Meta-xylol und weniger Para-xylol. Theerxylole enthalten nach O. Jacobsen 10 bis 25 Proc. *o*-Xylol und ca. 20 Proc. *p*-Xylol. Von den mannigfaltigen Reaktionen, nach welchen die Xylole erhalten werden können, seien hier noch folgende angeführt. Sie bilden sich bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Dibrombenzol oder Bromtoluol und Jodmethyl[5]). Auf diesem Wege sind Ortho- und Paraxylol dargestellt worden. Ferner entstehen die Xylole durch Destillation der Dimethylbenzoësäuren mit Kalk [*o*-Xylol[6]) aus *p*-Xylylsäure, *m*-Xylol aus Xylylsäure und Mesitylensäure]. Vorwiegend Ortho-xylol mit wenig Para-xylol entsteht neben anderen Homologen des Benzols bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Toluol und Chlormethyl [O. Jacobsen][7]). Schliesslich sei noch erwähnt, dass die drei Xylole durch Destillation der Natriumsalze ihrer Sulfosäuren mit Salmiak oder durch Erhitzen der Sulfosäuren oder der Sulfamide mit koncentrirter Salzsäure regenerirt werden können. Letztere Methode ist für ihre Reindarstellung aus rohem Xylol wichtig.

Darstellung. (Trennung der Isomeren des rohen Xylols.) Um die einzelnen Xylole in grösserer Menge darzustellen, kann man von einem sorgfältig von Basen und Phenolen, sowie von höher und niedriger siedenden

[1]) Ann. (1870) **156**, 239. — [2]) Ann. (1874) **171**, 79. — [3]) Ber. (1877) **10**, 1010. — [4]) Ber. (1877) **10**, 116. — [5]) Vergl. über *o*-Xylol Hübner u. Jannasch, Ann. (1873) **170**, 117; ferner Reymann, Jahresb. 1876, 391; über *p*-Xylol Jannasch, Ann. (1874) **171**, 79; Ber. (1877) **10**, 1356. — [6]) Ann. (1870) **156**, 231; Zeitschr. (1867) N. F. **3**, 526. — [7]) Ber. (1881) **14**, 2625; vergl. ibid. (1878) **11**, 1627; (1879) **12**, 329.

Kohlenwasserstoffen befreiten, bei ca. 140° destillirenden Steinkohlenxylol ausgehen.

1. Handelt es sich nur darum, reines Metaxylol zu isoliren, so kocht man das Gemenge der Isomeren längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. koncentrirte Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. vermischt mit 2 bis 3 Vol. Wasser), wodurch das Metaxylol kaum angegriffen wird, während die Isomeren in die entsprechenden Toluylsäuren, resp. deren Nitroderivate verwandelt werden. Nach beendigter Einwirkung wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillirt, das übergegangene Oel durch Schütteln mit Alkalien von Säuren und Nitroxylenolen gereinigt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt [Tawildarow[1]), A. Brückner[2])].

2. Um das Para-xylol aus dem Gemenge desselben mit den Paraffinen zu isoliren, wird das Gemisch mit Dampf destillirt; die zuerst übergehenden Antheile bestehen aus fast reinem *p*-Xylol. Man bringt diese in einem Kältegemisch zum Erstarren, saugt ab, und destillirt die Krystalle. Das unter 138° Uebergehende ist reines *p*-Xylol [Levinstein[3])].

P. Jannasch[4]) geht bei der Darstellung des *p*-Xylols von dem *p*-Dibrombenzol aus, welches sich leicht darstellen lässt, wenn man eine Lösung von 20 bis 30 g Jod in 250 g Benzol mit 2 Mol. Brom behandelt. Zur Darstellung des *p*-Xylols lässt man auf 50 g Dibrombenzol (Schmelzp. 89°) und 80 g Jodmethyl ($1^1/_3$ Aeq.) 25 g Natrium (5 Aeq.) in ätherischer Lösung einwirken.

3. Nach O. Jacobsen[5]) kann man aus rohem Xylol alle drei Modifikationen auf folgende Weise isoliren. Wird das Rohprodukt mit gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so lösen sich Orthoxylol und Metaxylol auf und gehen in die Sulfosäuren über. Von dem Paraxylol werden selbst in der Wärme nur geringe Spuren gelöst. Um die beiden ersten Kohlenwasserstoffe darzustellen, entfernt man aus der entstandenen Lösung zunächst mit Kreide die Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Soda und dampft das Filtrat so weit ein, bis beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung eines Salzes stattfindet. Dasselbe besteht aus dem Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure (mit 5 Mol. H_2O), die Mutterlauge enthält die Natronsalze zweier isomerer Sulfosäuren des *m*-Xylols. Um das Paraxylol zu reinigen, schüttelt man das beim Behandeln von Rohxylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure ungelöst Bleibende (s. o.) mit mässig erwärmter, schwach rauchender Schwefelsäure. Dabei geht das Paraxylol unter Bildung von Paraxylolsulfosäure in Lösung, während ein bei 150° siedendes Paraffin (spec. Gew. 0,7407 nach Levinstein) und ein bei 293 bis 297° siedendes Dixylyl[6]): $(C_6H_3.[CH_3]_2)_2$, zurückbleiben. Aus den Sulfosäuren resp. deren Amiden werden die Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 195° regenerirt.

---

[1]) Zeitschr. (1870) N. F. **6**, 418. — [2]) Ber. (1876) **9**, 405, vergl. Ber. (1885) **18**, 1280, 2675. — [3]) Ber. (1884) **17**, 445 Anm. Das *p*-Xylol bildet rhombische Krystalle. Ber. (1884) **17**, 2579 Anm. — [4]) Ber. (1877) **10** 1356. — [5]) Ber. (1877) **10**, 1013; (1878) **11**, 17. Die nach der Methode von O. Jacobsen isolirten Xylole sind jetzt käuflich zu haben und zwar kostet 1 kg *o*-Xylol 150 Mark, *m*-Xylol 20 Mark (technisch rein 3,50 Mark) und *p*-Xylol 120 Mark. [6]) Oliveri, Ber. (1882) **15**, 1577. Der beim Behandeln des rohen Xylols resp. Kumols mit Schwefelsäure entstehende hochsiedende Körper soll nach Beilstein (Ann. **133**, 35 u. 36) und O. Jacobsen (Ann. **184**, 205) durch Polymerisation eines bei ca. 160° siedenden Terpens gebildet werden.

Die Unterschiede in den Eigenschaften und dem Verhalten der drei isomeren Kohlenwasserstoffe gehen aus folgender Tabelle hervor.

	Ortho-xylol	Meta-xylol	Para-xylol
Schmelzpunkt	flüssig	flüssig	15°
Siedepunkt[1]	141° — 142°	139°	137,5 — 138°
Spec. Gew.		0,8668 bei 19°	0,8621 bei 19,5°
oxydirt mit verd. Salpeters.	*o*-Toluylsäure Schmelzp. 102°	*m*-Toluylsäure Schmelzp. 106°	*p*-Toluylsäure Schmelzp. 178°
oxydirt mit Permanganat	Phtalsäure	und Isophtalsäure	und Terephtalsäure
oxydirt mit Chromsäure	verbrannt		
Schwefelsäure von 66° B.	eine Sulfosäure	zwei Sulfosäuren	nicht verändert
„ rauchende	„	„	eine Sulfosäure
Schmelzp. d. Sulfochloride	52°	α) 34° β) flüssig	26°
„ „ Sulfamide	144°	α) 137° β) 96°	148°

Werthbestimmung des Handelsproduktes.

Das Xylol muss gut mit Schwefelsäure gewaschen sein und darf sich daher mit koncentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Der Siedepunkt des Produktes muss ziemlich gedrängt liegen, z. B.:

bis 138° . . . . 10 Proc.
„ 139° . . . . 70 „
„ 140° . . . . 88 „
„ 140,5° . . . 90 „

Das in dem Xylol vorkommende Thioxen[2]: C_6H_8S, siedet bei 136,5 bis 137,5° und besitzt das spec. Gew. 0,9755 bei 17,5°.

Um den Gehalt des Theerxylols an den drei Xylolen und den neutralen Oelen (Kohlenwasserstoffen der Fettreihe) zu bestimmen, hat J. Levinstein[3]) eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Salpetersäure, koncentrirte Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure gründet.

1. Bestimmung des Meta-xylols und der Paraffine.

100 ccm des zu untersuchenden Xylols werden in einem Kolben mit 40 ccm Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4 und 60 ccm

[1]) Vergl. Ber. (1885) **18**, 357. — [2]) Ber. (1885) **18**, 566, 1636, 2252, 2300. — [3]) J. Soc. Chem. Ind. (1884) **3**, 77; Ber. (1884) **17**, 444; Ind. (1884) 163.

Wasser eine halbe bis eine ganze Stunde unter fortwährendem Umschütteln gekocht; das beste Kriterium, dass die Zerstörung des Para-xylols und Ortho-xylols vollendet ist, erblickt man darin, dass keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die Säure wird durch einen Scheidetrichter abgelassen, der Kohlenwasserstoff mit Natronlauge gewaschen und mit Dampf übergetrieben. Das Destillat besteht aus Meta-xylol und Fettkohlenwasserstoffen. Es wird gemessen und mit $1^1/_2$ Vol. koncentrirter Schwefelsäure etwa $^1/_2$ Stunde durchgeschüttelt, wodurch *m*-Xylol in Sulfosäuren verwandelt wird. Die Paraffine bleiben ungelöst und werden durch Messen bestimmt.

2. Bestimmung des Para-xylols und der Paraffine.

100 ccm des Rohxylols werden mit 120 ccm koncentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde unter Abkühlung gut durchgeschüttelt, wobei Ortho-xylol und Meta-xylol in Lösung gehen. Die Reaktion ist beendet, sobald auf einen neuen Zusatz von Schwefelsäure nichts mehr gelöst wird, und die Schwefelsäure farblos bleibt. Die Schwefelsäure wird hierauf entfernt, der Rückstand gemessen und mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid behandelt. Dabei geht *p*-Xylol in Lösung, während die Paraffine ungelöst bleiben und durch Messen bestimmt werden.

3. Bestimmung des Ortho-xylols.

Zieht man die Summe der Kubikcentimeter des nach 1 bestimmten *m*-Xylols, des nach 2 bestimmten *p*-Xylols und der nach 1 und 2 bestimmten Paraffine von 100 ab, so erhält man den Procentgehalt an *o*-Xylol.

Bei schlechteren Xylolen, welche Toluol oder Kumol enthalten, welche Kohlenwasserstoffe gegen Salpetersäure und Schwefelsäure nicht widerstandsfähig sind, ist es von Wichtigkeit, die Menge des indirekt bestimmten *o*-Xylols durch eine direkte Bestimmung zu kontrolliren. Zu diesem Zweck wird das bei der Methode 2 (Bestimmung des Paraxylols und der Paraffine) erhaltene Gemisch von Sulfosäuren in die Kalksalze und aus diesen in die Natronsalze umgewandelt und letztere durch Krystallisation getrennt. Dabei scheidet sich zuerst das Natriumsalz der Sulfosäure des *o*-Xylols: $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na + 5H_2O$, in grossen Prismen aus, während die Natriumsalze der Sulfosäuren des *m*-Xylols in Lösung bleiben (s. o.). Dabei muss bemerkt werden, dass schottische Xylole selbst bei einem Gehalt von 10 Proc. *o*-Xylol weit schlechter ausgebildete Krystalle liefern, als englische mit nur 3 Proc. Es soll dieses daher rühren, dass in den schottischen Xylolen ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, welche ebenfalls Sulfosäuren liefern, deren Salze dann die Krystallisation des *o*-xylolsulfosauren Natriums beeinflussen.

Mit Hülfe dieser Methode untersuchte Levinstein eine Anzahl von englischen und schottischen Xylolen und erhielt dabei folgende Resultate:

	Ursprung des Xylols	Specif. Gew. bei 19°	Siedep. Thermometer in der Flüssigkeit	*m*-Xylol Proc.	*p*-Xylol Proc.	*o*-Xylol Proc.	Paraffin Proc.
1	Engl. (Manchester)	0,8629	134—140°	87	6	4	3
2	„	—	140—143°	87	4	6	3
3	„	—	141—145°	83	5	7	5
4	„	0,866	138—141°	79	3	15	3
5	Schottisch	0,8574	134—140°	72	8	12	8
6	Unbekannt	—	139—141°	70	5	15	10
7	Mischung von Engl. u. Schottisch	0,8605	134—141°	81	10	3	6
8	„	—	136—142°	86	6	4	4
9	„	0,8613	136—141°	86	6	2	6
10	„	—	140—141°	86	3	5	6
11	Unbekannt	0,860	136—142°	85	6	3	6
12	Gasxylol	—	138—144°	47	8	13	26

Diesen Angaben Levinstein's gegenüber bemerkt A. Reuter[1]), dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus *m*-Xylol nicht vollständig entfernt werden, dass aber eine Salpetersäure von derjenigen Koncentration, wie sie Levinstein anwendete, auch das *m*-Xylol angreift und zwar zu *m*-Toluylsäure oxydirt. Ferner wird *p*-Xylol schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen[2]). Ein Gehalt der Rohxylole an Xylolparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich. Endlich lassen sich dem Xylolparaffin die letzten Mengen von *p*-Xylol, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.

Nach Radziszewski und Wispek[3]) lassen sich selbst geringe Mengen von *p*-Xylol im *o*- oder *m*-Xylol leicht erkennen, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einer zur Ueberführung in Xylylenbromide unzureichenden Menge Brom (z. B. 24 Thle. Brom auf 10 Thle.

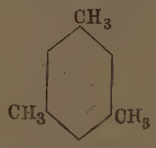
[1]) Ber. (1884) **17**, 2028. — [2]) Vergl. Ber. (1885) **18**, 2668, 2674. — [3]) Ber. (1885) **18**, 1280.

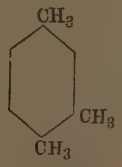
Kohlenwasserstoff statt der berechneten 32 Thle.) behandelt, ist *p*-Xylol zugegen, so scheidet sich zunächst beim Abkühlen das bei 143,5° schmelzende *p*-Xylylenbromid in Form eines pulverigen Niederschlages ab.

Trimethylbenzole: $C_9H_{12} = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Mol.-Gew. = 120; Zusammens. 90,00 Proc. C und 10,00 Proc. H.

Von den drei der Theorie nach möglichen Trimethylbenzolen sind im gegen 165° siedenden Steinkohlentheeröl bisher nur

6. das Mesitylen:  und

7. das Pseudokumol: 

gefunden worden.

Geschichte. Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_9H_{12} wollten schon Mansfield[1]), Ritthausen[2]) und Church[3]) aus Steinkohlentheeröl durch Destillation, Fritzsche[4]) mit Hülfe von Pikrinsäure isolirt haben. Die ersten drei der genannten Chemiker scheinen jedoch wesentlich Xylole unter Händen gehabt zu haben. Ein reines Theerkumol (d. h. ein Gemenge der beiden Isomeren) untersuchte zuerst Warren[5]), dann Beilstein und Kögler[6]). Zum Unterschiede von dem aus Kuminsäure mit Kalk dargestellten Kumol wurde das Theerkumol als Pseudokumol bezeichnet. Fittig[7]) zeigte dann, dass dieses rohe Theerkumol ein Gemenge von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, Mesitylen und 1 . 2 . 4-Trimethylbenzol ist, von denen er das letztere auch sowohl aus Brom-*m*-xylol als auch aus Brom-*p*-xylol, Jodmethyl und Natrium bereiten lehrte und als Pseudokumol bezeichnete. Neben den Trimethylbenzolen erhielten Beilstein und Kögler ein bei 171° siedendes Terpen: $C_{10}H_{16}$, Jacobsen[8]) ein bei 170 bis 171° siedendes Paraffin: $C_{10}H_{22}$, und ein Terpen, das durch Schwefelsäure polymerisirt wurde. Das Mesitylen (1 . 3 . 5-Trimethylbenzol) wurde zuerst von Kane[9]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton erhalten und später von Cahours[10]), Hofmann[11]) sowie von Fittig[12]) untersucht. Ein Gemenge von Mesitylen und Pseudokumol entsteht übrigens auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol und Chlormethyl (Ador

[1]) Ann. (1849) **69**, 179. — [2]) J. pr. Ch. (1854) **61**, 79. — [3]) Ibid. (1855) **65**, 383. — [4]) Jahresb. 1862, 420. — [5]) Ibid. 1865, 515. — [6]) Ann. (1866) **137**, 317. — [7]) Ibid. (1866) **139**, 184; (1868) **145**, 137; (1869) **150**, 257, 283, 292; (1869) **151**, 257. — [8]) Ibid. (1877) **184**, 179. — [9]) Berzelius' Jahresb. (1839) **18**, 479. — [10]) Ann. (1849) **69**, 244. — [11]) Ibid. (1849) **71**, 121. — [12]) Ibid. (1867) **141**, 129; (1868) **147**, 1, 42, 292; (1869) **150**, 323.

und Rilliet, O. Jacobsen) und ferner bei der Destillation von Kampher mit Chlorzink [Fittig][1]). C. Engler[2]) wies die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudokumol in verschiedenen Erdölen nach.

Trennung und Reindarstellung der beiden Trimethylbenzole.

Die beiden Trimethylbenzole, deren Siedepunkte fast gleich sind, lassen sich durch fraktionirte Destillation nicht trennen; sie können nach Jacobsen[3]) jedoch vollständig geschieden werden, wenn man sie in die Sulfamide, $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$, verwandelt, letztere durch Krystallisiren aus Alkohol trennt und einzeln mit rauchender Salzsäure durch Erhitzen auf 175° zersetzt:

$$C_9H_{11}.SO_2.NH_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + NH_3 + C_9H_{12}.$$

Man verfährt in folgender Weise. Das durch mehrmalige Destillation möglichst gereinigte, bei ca. 160 bis 170° siedende Theerkumol wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure geschüttelt. Mesitylen und Pseudokumol gehen als Sulfosäuren in Lösung, während das Paraffin und das Terpen (s. o.) ungelöst bleiben. Bei Zusatz von Wasser zu der Lösung scheidet sich der grösste Theil der Pseudokumolschwefelsäure, welche in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist, aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Die rückständige Lösung verwandelt man mit kohlensaurem Kalk oder Baryt in das Gemenge der Kalk- resp. Barytsalze der Sulfosäuren, führt letztere in die Natriumsalze über, und destillirt diese mit Phosphorpentachlorid. Man erhält so ein Gemenge von Sulfochloriden, welche mit Ammoniak das Gemenge der Sulfamide liefern. Diese lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin das Pseudokumolsulfamid schwer, das Mesitylensulfamid leicht löslich ist, trennen. Durch Erhitzen der Sulfamide mit koncentrirter Salzsäure entstehen die Kohlenwasserstoffe.

In folgender Tabelle ist eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge gegeben.

	Mesitylen	Pseudokumol
Siedepunkt	163°	166°
Oxydationsprodukte	Mesitylensäure Uvitinsäure Trimesinsäure	Xylylsäure Paraxylylsäure Xylidinsäure
Mononitroderivat	Schmlzp. 44°; Siedep. 255°	Schmlzp. 71°; Siedep. 265°
Dinitroderivat	„ 86°; —	— —
Trinitroderivat	„ 232°; —	Schmlzp. 185°; —
Amidoderivat	flüssig Siedep. 227°	„ 62°; —
Diamidoderivat	Schmlzp. 90°; —	— —
Sulfamid	„ 142°; —	Schmlzp. 176°; —
Oxyderivat	„ 69°; Siedep. 220°	„ 69°; Siedep. 240°

[1]) Ann. (1868) **145**, 129; (1869) **151**, 292. — [2]) Ber. (1885) **18**, 2234. — [3]) Ibid. (1876) **9**, 256; vergl. auch Armstrong, ibid. (1878) **11**, 1697.

8. Aethylbenzol: $C_8H_{10} = C_6H_5.CH_2.CH_3 =$

Mol.-Gew. = 106; Zusammens. 90,56 Proc. C und 9,43 Proc. H.

Das Aethylbenzol wurde 1864 von Fittig und Tollens[1]) aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium zuerst dargestellt und näher untersucht. Leichter wird der Kohlenwasserstoff nach Söllscher[2]) durch Einwirkung von Chloräthyl und Chloraluminium auf siedendes Benzol erhalten. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,8664 specif. Gew. (bei 22,5°), welche bei 135° siedet. Behandelt man Aethylbenzol unter guter Abkühlung mit koncentrirter Salpetersäure (1 Vol. rohe und 2 Vol. rauchende Säure gemischt), so entsteht ein Gemenge von zwei flüssigen Nitroäthylbenzolen[3]), $C_6H_4(NO_2)C_2H_5$. Von diesen siedet die eine Verbindung (α) bei 245 bis 246° und bildet eine gelb gefärbte Flüssigkeit von 1,124 specif. Gew. bei 25°. Sie liefert bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoësäure und ist daher als *p*-Nitroäthylbenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C_2H_5\\[4]NO_2\end{matrix}\right.$, aufzufassen. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in das bei 214° siedende *p*-Amidoäthylbenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C_2H_5\\[4]NH_2\end{matrix}\right.$, verwandelt, welches nach G. Benz[4]) auch durch Erhitzen von Anilin mit Alkohol und Chlorzink auf 260 bis 280° entsteht. Die Acetverbindung des letzteren schmilzt bei 94° und siedet bei 317°. Das isomere β- (wahrscheinlich *o*-) Nitroäthylbenzol destillirt bei 227 bis 228°, hat das specif. Gew. 1,126 bei 24,5° und liefert ein bei 210 bis 211° siedendes Amidoäthylbenzol, dessen Acetylverbindung bei 305° destillirt.

9. Styrol (Phenyläthylen): $C_8H_8 = C_6H_5.CH{=}CH_2$.

Mol.-Gew. = 104; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Das Styrol scheint zuerst 1831 von Bonastre[5]) aus Storax erhalten worden zu sein. Es wurde besonders von d'Arcet, Mulder[6]), Simon[7]), Blyth und A. W. Hofmann[8]) näher untersucht. Berthelot[9]) erhielt es synthetisch aus Acetylen und fand es im Steinkohlentheeröl auf. Es kommt im Storax vor und kann daraus durch Destillation mit Sodalösung erhalten werden, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Styrols, welches im Destillat eine obenauf schwimmende Schicht bildet, variirt nach dem Alter des Balsams. Aus 20,5 kg Oel erhielten Blyth und A. W. Hofmann bei einer Operation 360 g Styrol, bei einer anderen aus 13,5 kg nur 90 g. Das Styrol entsteht ferner beim Behandeln von Jodhydrozimmtsäure oder Bromhydrozimmtsäure mit kohlensaurem Natron [Fittig und Binder][10]), beim Erhitzen von Phenyläthylbromid mit alkoholischem Kali, bei der Destillation von Zimmt-

---

[1]) Ann. (1864) **131**, 310; (1867) **144**, 277. — [2]) Ber. (1882) **15**, 1680. — [3]) Ann. (1870) **156**, 206. — [4]) Ber. (1882) **15**, 1646. — [5]) J. Pharm. (1831) **17**, 338. — [6]) J. pr. Ch. (1838) **15**, 307. — [7]) Ann. (1839) **31**, 265. — [8]) Ibid. (1845) **53**, 292. — [9]) Ibid. (1867) Suppl. **5**, 368. — [10]) Ibid. (1879) **195**, 135; vergl. Ber. (1882) **15**, 1983 Anm.

säure mit Baryt, auch beim Durchleiten von Zimmtsäuredampf oder Zimmtöldampf durch eine glühende Röhre. Das Styrol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Brechungsexponent für den rothen Strahl 1,532), welche bei 146° (Blyth und A. W. Hofmann; 144 bis 144,5° Fittig und Binder) siedet und bei — 20° noch nicht fest wird. Es besitzt das specif. Gew. 0,924. Von Wasser wird es kaum gelöst und löst selbst nur wenig Wasser; mit Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und anderen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es mischbar. Beim längeren Aufbewahren, schneller beim Erwärmen auf 200° in einer geschlossenen Röhre, geht es in das polymere Metastyrol über, welches eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende Masse bildet. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hart; in der Wärme wird es weich und lässt sich in Fäden ziehen. Das Metastyrol ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, bei der Destillation geht es wieder in Styrol über. Chlor, Brom und Jod liefern Styrolchlorid: $C_6H_5 . CHCl . CH_2Cl$, Styrolbromid: $C_6H_5 . CHBr . CH_2Br$, und Styroljodid: $C_6H_5 . CHJ . CH_2J$. Concentrirte Salpetersäure erzeugt mit Styrol das mit Wasserdämpfen flüchtige Nitrostyrol: $C_8H_7(NO_2)$, welches aus Alkohol in grossen Prismen krystallisirt.

10. Acetenylbenzol [Phenylacetylen][1]: $C_8H_6 = C_6H_5 . C{\equiv}CH$.

Mol.-Gew. = 102; Zusammens. 94,12 Proc. C und 5,88 Proc. H.

Diese Verbindung entsteht beim Kochen von Styrolbromid, α-Bromstyrol, Acetophenonchlorid mit alkoholischem Kali. Sie wird ausserdem beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Wasser und bei der Destillation des Barytsalzes derselben Säure erhalten und bildet eine farblose, bei 139 bis 140° siedende Flüssigkeit. Mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silberlösung liefert sie Niederschläge, welche durch Salzsäure zersetzt werden können. Die Kupferverbindung wird beim Schütteln mit Ammoniak und Luft, oder besser mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium zu Diacetenylbenzol (Diphenyldiacetylen) oxydirt.

11. Normalpropylbenzol (Kumol): $C_9H_{12} = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Mol.-Gew. = 120; Zusammens. 90,00 Proc. C und 10,00 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde in reinem Zustande zuerst von Fittig, Schäfer und König[2] bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Normalpropylbromid: $CH_3 . CH_2 . CH_2Br$, erhalten. Er entsteht nach Paternò und Spica[3] auch bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylchlorid. Im Steinkohlentheer ist er bisher nicht gefunden worden. Das Normalpropylbenzol bildet ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, sehr angenehm riechendes Oel von 0,881 specif. Gew. bei 0°, welches bei 157 bis 157,5° siedet. Mit Oxydationsmitteln behandelt, geht es in Benzoësäure über.

---

[1]) Glaser, Ann. (1870) **154**, 155; Ber. (1869) **2**, 422; Radziszewski, Ber. (1873) **6**, 493; A. Baeyer und L. Landsberg, ibid. (1882) **15**, 57. — [2]) Ann. (1869) **149**, 324. — [3]) Ber. (1877) **10**, 294.

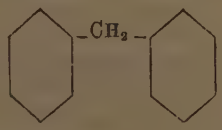
12. Isobutylbenzol[1]: $C_{10}H_{14} = C_6H_5 . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Mol.-Gew. = 134; Zusammens. 89,55 Proc. C und 10,45 Proc. H.

Das Isobutylbenzol wird aus Isobutylbromid (oder Isobutyljodid), Brombenzol und Natrium oder aus Isopropyljodid, Benzylchlorid und Natrium, auch bei raschem Erhitzen von Benzol, Chlorzink und Isobutylalkohol auf 300° erhalten und bildet eine bei 168° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das specif. Gew. 0,89 besitzt.

b. Diphenylmethangruppe.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe werden im Grossen nicht dargestellt. Sie sind bisher nicht im Steinkohlentheer gefunden worden; ihre Existenz in demselben erscheint jedoch möglich. Erwähnt werden müssen die wichtigsten Substanzen dieser Klasse hier deswegen, weil viele ihrer Derivate eine sehr hervorragende Rolle in der Farbentechnik spielen und zu den wichtigsten Farbstoffen gehören. Besonders gilt dieses von dem Fuchsin, dessen Homologen und Abkömmlingen, welche sämmtlich als Derivate des Triphenylmethans und dessen Homologen zu betrachten sind.

1. Diphenylmethan: $C_{13}H_{12} =$ 

Mol.-Gew. = 168; Zusammens. 92,86 Proc. C und 7,14 Proc. H.

Das Diphenylmethan wurde zuerst von Jena[2]) durch trockne Destillation des diphenylessigsauren Baryts: $[(C_6H_5)_2CH . CO_2]_2Ba$, erhalten. Es entsteht nach Zincke[3]) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol in Gegenwart von feinzertheiltem Kupfer, Eisen oder Zink (resp. Kupferchlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid; vergl. S. 154) oder beim Erhitzen von Benzylbenzoësäure[4]): $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CO_2H$, mit Natronkalk. Von Baeyer[5]) wurde es aus Benzol, Formaldehyd und koncentrirter Schwefelsäure, von V. Meyer[6]) aus Benzylalkohol, Benzol und koncentrirter Schwefelsäure dargestellt. Städel[7]) erhielt es bei der Destillation von Benzophenon über erhitzten Zinkstaub. Zur Darstellung eignet sich am besten die von Zincke angegebene Methode: Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub oder das Verfahren von Friedel und Crafts: Benzylchlorid, Benzol und Aluminium-

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 1425. Das dem Isobutylbenzol isomere symmetrische Tetramethylbenzol oder Durol: $C_6H_2(CH_3)_4$, wurde vor Kurzem von Schulze [Ber. (1885) **18**, 3034] im Steinkohlentheer gefunden. Es schmilzt bei 80 bis 81° und siedet bei 196°. — [2]) Ann. (1870) **155**, 86; Ber. (1870) **3**, 416. — [3]) Ann. (1871) **159**, 374; Ber. (1871) **4**, 299, 509. — [4]) Ann. (1872) **161**, 108. — [5]) Ber. (1873) **6**, 221. — [6]) Ibid. (1873) **6**, 963. — [7]) Ibid. (1873) **6**, 189; Ann. (1878) **194**, 308.

chlorid. Das Diphenylmethan ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet lange, farblose, angenehm riechende Nadeln, welche bei 26 bis 27° schmelzen und bei 263° sieden. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Benzophenon über. Koncentrirte Salpetersäure verwandelt es in zwei Dinitrodiphenylmethane [1]), von denen das bei 183° schmelzende das Hauptprodukt ausmacht; der isomere Körper schmilzt bei 118°. Beide liefern mit Oxydationsmitteln Dinitrobenzophenone, mit Reduktionsmitteln Diamidodiphenylmethane. Ein isomeres bei 94° schmelzendes Dinitrodiphenylmethan [2]) entsteht, wenn man das aus *m*-Nitrobenzaldehyd, Benzol und Schwefelsäure gebildete flüssige *m*-Nitrodiphenylmethan nitrirt. Beim Durchleiten des Diphenylmethans durch eine glühende Röhre entsteht Diphenylenmethan [3]) (Fluoren).

2. Benzyltoluole: $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$ (isomer mit den Diphenyläthanen und Ditolylen).

Mol.-Gew. = 182; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Toluol in Gegenwart von Zinkstaub [4]), Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid entsteht ein Gemenge von *o*-Benzyltoluol und *p*-Benzyltoluol, welche durch fraktionirte Destillation nicht getrennt werden können. Dieselben Substanzen werden beim Erhitzen von Toluol mit Jod [5]) auf 260° oder von Benzylchlorid mit Wasser [6]) auf 190° erhalten. Das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe siedet bei 280°. Reines *p*-Benzyltoluol, welches erhalten wird, wenn man *p*-Phenyltolylketon über erhitzten Zinkstaub leitet, bildet eine farblose bei 286° siedende Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht fest wird. Oxydationsmittel verwandeln die Benzyltoluole zunächst in Phenyltolylketone, dann in Benzoylbenzoësäuren.

3. Dibenzyl (symmetrisches Diphenyläthan): $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Mol.-Gew. = 182; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Dieser mit Ditolyl und Benzyltoluol isomere Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Cannizzaro und Rossi [7]) aus Benzylchlorid und Natrium dargestellt. Er bildet sich ferner bei der Reduktion des Tolans, Stilbens, des Desoxybenzoïns oder des Benzoïns mit Jodwasserstoffsäure. Er wird auch bei der Einwirkung von Benzol auf Aethylenchlorid in Gegenwart von Chloraluminium erhalten. Das Dibenzyl ist in heissem Alkohol leicht löslich und bildet Nadeln oder Blättchen, die bei 52° schmelzen. Es siedet bei 284°. Salpetersäure verwandelt es in zwei Dinitrodibenzyle, von denen das eine bei 75°, das andere bei 178° schmilzt und bei der Oxydation in *p*-Nitrobenzoësäure übergeht. Chromsäure oxydirt es in essigsaurer Lösung zu Benzoësäure.

---

[1]) Ber. (1872) **5**, 795; (1878) **11**, 745. — [2]) Ibid. (1882) **15**, 2092. — [3]) Ibid. (1874) **7**, 1624. — [4]) Zincke, Ann. (1872) **161**, 93; Ber. (1871) **4**, 298, 509. — [5]) Schützenberger, ibid. (1872) **5**, 1059. — [6]) Limpricht, Ann. (1866) **138**, 312; van Dorp, ibid. (1873) **169**, 214; Ber. (1872) **5**, 1070. — [7]) Ann. (1862) **121**, 250; Fittig und Stelling, ibid. (1866) **137**, 257; Michaelson und Lippmann, ibid. (1865 und 1866) Suppl. **4**, 115; Limpricht und Schwanert, ibid. (1868) **145**, 330; R. Anschütz, Ber. (1883) **16**, 622.

4. Stilben: $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$.

Mol.-Gew. 180; Zusammens. 93,33 Proc. C und 6,67 Proc. H.

Das Stilben wird am besten durch Erhitzen von Sulfbenzaldehyd (Schmelzp. 225°) mit 8 bis 10 Thln. fein zertheiltem Kupfer dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Destillation von Benzylsulfid oder Benzyldisulfid, ferner auch beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 125° schmelzenden Tafeln. Es siedet bei 307°. Mit Brom verbindet es sich zu dem bei 230° schmelzenden Stilbendibromid. Letzteres liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung:

5. Tolan: $C_{14}H_{10} = C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$.

Mol.-Gew. = 178; Zusammens. 94,38 Proc. C und 5,62 Proc. H.

Tolan ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet grosse, bei 60° schmelzende Krystalle.

6. Diphenylmethylmethan[1]) (unsymmetrisches Diphenyläthan): $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.CH_3$.

Mol.-Gew. = 182; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Benzol und Aldehyd erhalten. Er entsteht auch beim Erwärmen von Benzoläthylbromid mit Benzol und Zinkstaub und nach A. Angelbis und R. Anschütz[2]) bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol neben Diphenylendiäthyliden: $C_{16}H_{16} = \begin{matrix}C_6H_4{<}\\C_6H_4{<}\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CH.CH_3\\CH.CH_3\end{matrix}$, und ist eine farblose, bei 270° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt.

Als Abkömmlinge des Diphenylmethylmethans sind zu betrachten die Diphenylessigsäure: $(C_6H_5)_2.CH.CO_2H$ (Schmelzp. 146°), welche aus Phenylbromessigsäure, Benzol und Zinkstaub entsteht, und die Diphenylglykolsäure (Benzilsäure): $(C_6H_5)_2C(OH).CO_2H$ (Schmelzp. 150°), welche beim Erhitzen von Benzil mit Kalihydrat erhalten wird.

7. Diacetenylbenzol[3]): $C_{16}H_{10} = C_6H_5.C{\equiv}C{-}C{\equiv}C.C_6H_5$.

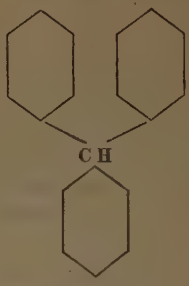
Mol.-Gew. = 202; Zusammens. 95,05 Proc. C und 4,95 Proc. H.

Das Diacetenylbenzol oder Diphenyldiacetylen entsteht beim Schütteln der in Ammoniak vertheilten Kupferverbindung des Acetenylbenzols mit Luft (Glaser) oder besser durch Oxydation des Acetenylbenzols mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium (Baeyer und Landsberg). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether und krystallisirt in langen, farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln. Das Diacetenyl-

[1]) Ber. (1873) 6, 1501; (1874) 7, 140, 1190. — [2]) Ber. (1884) 17, 165. — [3]) Ann. (1870) 154, 159; Ber. (1882) 15, 57.

benzol liefert keine Metallverbindungen. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu einem bei 108° schmelzenden Körper, welcher in hellgelben, glasglänzenden Nadeln krystallisirt.

8. Triphenylmethan: $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3 =$



Mol.-Gew. = 244; Zusammens. 93,44 Proc. C und 6,56 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Kekulé und Franchimont[1]) durch Erhitzen von Benzalchlorid und Quecksilberdiphenyl: $(C_6H_5)_2Hg$, auf 150 bis 155° erhalten. Hemilian[2]) stellte ihn aus Benzhydrol: $(C_6H_5)_2CH(OH)$, Benzol und Phosphorsäureanhydrid bei 130 bis 140° dar. Am rationellsten wird er nach der Methode von Friedel und Crafts[3]) aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid bereitet. E. und O. Fischer erhielten ihn auch aus Benzol, Vierfachchlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid, Böttinger[4]) aus Benzalchlorid, Benzol und Zinkstaub. Er bildet sich nach Magatti[5]) aus Benzotrichlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, nach Schwarz[6]) auch aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid. Der Kohlenwasserstoff ist ferner aus Diamidotriphenylmethan und Triamidotriphenylmethan (*p*-Leukanilin) mit salpetriger Säure erhalten worden.

Darstellung. 1 kg Benzol wird mit 200 g Chloroform gemischt und nach und nach, in 4 bis 5 Portionen, mit 300 g Aluminiumchlorid versetzt. Man erhitzt das Gemenge schliesslich zwei Stunden lang bis zum Sieden des Benzols. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen und destillirt. Dabei werden 40 g Diphenylmethan, 150 g Triphenylmethan und 50 g kohliger Rückstand erhalten. Zur Reinigung des Triphenylmethans stellt man die schwer lösliche und gut krystallisirende Benzolverbindung dar und zersetzt dieselbe durch Destillation (Friedel und Crafts).

Eigenschaften. Das Triphenylmethan ist schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und kochendem Alkohol löslich und bildet grosse, glänzende, rhombische Krystalle[7]), welche bei 92,5° schmelzen. Es siedet bei 359°. Mit Benzol liefert es eine in Benzol schwer lösliche, bei 76° schmelzende Verbindung: $C_{19}H_{16} + C_6H_6$, welche schon an der Luft das Benzol verliert und verwittert. Oxydationsmittel, am besten Chromsäure in essigsaurer Lösung, führen es in das bei 157° schmelzende Triphenylkarbinol: $C(OH)(C_6H_5)_3$, über. Lässt man koncentrirte Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. auf Triphenylmethan einwirken, so entsteht das bei 206 bis 207° schmel-

[1]) Ber. (1872) **5**, 906. — [2]) Ibid. (1874) **7**, 1203. — [3]) Compt. rend. 1877, 1450; Bull. soc. chim. **37**, 6; Ber. (1982) **15**, 361; vergl. H. Schwarz, Ber. (1881) **14**, 1516; E. und O. Fischer, ibid. (1881) **14**, 1942; Ann. (1878) **194**, 252, ferner Ann. **227**, 107; **228**, 254. — [4]) Ber. (1879) **12**, 976 Anm. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 1468. — [6]) Ibid. (1881) **14**, 1526. — [7]) Zeitschr. f. Kryst. (1881) **5**, 472 u. 476.

zende Trinitrotriphenylmethan: $CH(C_6H_4.NO_2)_3$. Dasselbe ist schwer in kaltem Eisessig und kaltem Benzol, leicht in den heissen Lösungsmitteln löslich. Reduktionsmittel verwandeln es in Para-leukanilin. Bei der Oxydation wird das Trinitrotriphenylmethan in Trinitrotriphenylkarbinol: $C(OH)(C_6H_4.NO_2)_3$, umgewandelt. Das letztere schmilzt bei 171 bis 172° und liefert bei der Reduktion Para-rosanilin.

Homologe des Triphenylmethans.

Von den Methyltriphenylmethanen (Diphenyltolylmethanen) sind bisher zwei dargestellt worden, von denen der der Metareihe angehörende Körper besonders bemerkenswerth ist, weil sich von ihm das Rosanilin ableitet. Das Diphenyl-*o*-tolylmethan, von dem die Phtaleïne abstammen, ist bis jetzt noch unbekannt.

9. Diphenyl-*m*-tolylmethan[1]) $C_{20}H_{18} = CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[3]CH_3\end{cases}$.

Mol.-Gew. = 258; Zusammens. 93,02 Proc. C und 6,98 Proc. H.

Entsteht, wenn man Leukanilin mit salpetriger Säure behandelt und die gewonnene Hexaazoverbindung mit Alkohol kocht. Es bildet Krystalle, welche bei 59,5° schmelzen. Dieselben sind in Aether, Benzol, Ligroïn leicht, in kaltem Alkohol oder Holzgeist schwer löslich. Der Kohlenwasserstoff siedet über 360°. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht er in das bei 150° schmelzende Diphenyl-*m*-tolylkarbinol über. Wird das Diphenyltolylmethan nitrirt, das Gemenge der Nitrokörper oxydirt und dann mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, so entsteht Rosanilin.

10. Diphenyl-*p*-tolylmethan: $C_{20}H_{18} = CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[4]CH_3\end{cases}$.

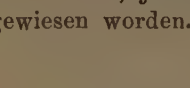
Mol.-Gew. = 258; Zusammens. 93,02 Proc. C und 6,98 Proc. H.

Kann aus Benzhydrol und Toluol oder aus *p*-Tolylphenylkarbinol und Benzol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid erhalten werden und bildet farblose Prismen, die bei 71° schmelzen.

11. Ein wohl mit Nr. 9 identisches Diphenyltolylmethan wurde von W. Hemilian[2]) auf folgende Weise dargestellt. Er erhielt durch Kondensation von Benzhydrol mit *p*-Xylol und Phosphorsäureanhydrid ein Diphenylparaxylylmethan, dem unzweifelhaft die Konstitution $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}CH[1]C_6H_3\begin{cases}[2]CH_3\\[5]CH_3\end{cases}$ zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff bildet glänzende, durchsichtige Prismen, die bei 92° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Rauchende Salpetersäure liefert amorphe Nitroderivate, aus denen durch Eisessig und Chromsäure ein Oxydationsprodukt entsteht, welches mit Zinkstaub einen intensiv rothen, dem Fuchsin ganz ähnlichen Farbstoff liefert. Durch Oxydation dieses Kohlenwasser-

---

[1]) E. und O. Fischer, Ann. (1878) **194**, 282. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2360.

stoffs mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht das in Soda unlösliche Methyldiphenylphtalid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$  und die in Soda lösliche Methyltriphenylkarbinol-*m*-karbonsäure: $(C_6H_5)_2.C(OH)[1]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[2]CH_3\\[5]CO_2H\end{matrix}\right.$. Wird das erstere in alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so bildet sich die bei 217° schmelzende Methyltriphenylmethankarbonsäure: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH[1]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[2]CO_2H\\[5]CH_3\end{matrix}\right.$. Dieselbe geht durch Destillation mit Aetzbaryt in ein Methyltriphenylmethan über, dem unzweifelhaft die Konstitution $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH[1]C_6H_4[5]CH_3$, zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich, schmilzt bei 62° und destillirt über 360°. Er verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Rauchende Salpetersäure giebt amorphe Nitroderivate, aus denen durch Oxydation mit Chromsäure und nachherige Reduktion mit Zinkstaub ein rother Farbstoff entsteht.

e. Diphenyl und Homologe.

Die Kohlenwasserstoffe, welche dieser Körperklasse angehören, sind dadurch charakterisirt, dass sie zwei Benzolkerne enthalten, welche direkt mit einander verbunden sind. Das Diphenyl selbst ist im Steinkohlentheer in kleinen Mengen vorhanden, seine Homologen vermuthlich ebenfalls, jedoch sind die letzteren bis jetzt noch nicht darin nachgewiesen worden.

1. Diphenyl[1]: $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5 =$

Mol.-Gew. = 154; Zusammens. 93,51 Proc. C und 6,49 Proc. H.

Von den zahlreichen Bildungsweisen, nach welchen das Diphenyl erhalten werden kann, mögen hier nur die wichtigsten angeführt sein. Das Diphenyl entsteht zunächst überall da, wo durch irgend welche Reaktion Phenylgruppen in Freiheit gesetzt werden. In diesem Falle vereinigen sich zwei derselben zu Diphenyl. Es geschieht dieses z. B. bei dem Durchleiten von Benzol oder Benzoësäure durch glühende Röhren oder beim Behandeln von Brombenzol mit Natrium. Auch bei der Destillation von Benzoësäure oder Phtalsäure mit Kalk werden kleine Mengen von Diphenyl erhalten. Der Kohlenwasserstoff entsteht ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidodiphenyle, bei der Destillation der Karbonsäuren des Diphenyls oder des Phenanthrenchinons mit Kalk oder der Oxydiphenyle mit

[1]) R. Fittig, Ann. (1862) **121**, 363; (1862) **124**, 275; (1864) **132**, 201; G. Schultz, (1874) **174**, 201; (1880) **203**, 118; (1881) **207**, 311 (Zusammenstellung der Diphenylderivate).

Zinkstaub. Das Diphenyl findet sich nach Büchner[1]) im Steinkohlentheer, worin es Brönner[2]) schon vermuthete. Nach Einigen soll das von Pelletier und Walter[3]) im Jahre 1837 aus einem Oel, das durch Zersetzung des Harzes von *Pinus maritima* entstanden war, erhaltene Metanaphtalin mit Diphenyl identisch sein. Berthelot[4]) hat jedoch gezeigt, dass dem nicht so ist.

Zur Darstellung bedient man sich am besten des Fig. 3, S. 24 abgebildeten oder eines ähnlich konstruirten Apparates. Man lässt in eine eiserne Röhre (Flintenlauf), welche in einem stark heizenden Gasofen oder in einem Holzkohlenofen zum Glühen erhitzt wird, langsam Benzol eintropfen, kondensirt die entweichenden Dämpfe in einer Vorlage und unterwirft das erhaltene Produkt der fraktionirten Destillation. Zuerst geht Benzol über, dann folgt Diphenyl, schliesslich hochsiedende Kohlenwasserstoffe (Diphenylbenzole, Triphenylen und Benzerythren). Das zwischen 250 und 300° Uebergehende besteht fast aus reinem Diphenyl; es wird zuerst nochmals destillirt, und schliesslich das zwischen 250 und 260° Siedende durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das aus thiophenhaltigem Benzol dargestellte Diphenyl enthält das bei 83° schmelzende Dithienyl[5]), welches sich mit Isatin und Schwefelsäure prachtvoll blau färbt.

Das Diphenyl ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in weissen, grossen, glänzenden Blättern, die bei 71° schmelzen. Es siedet bei 254° (Thermometerfaden im Dampf). Von Chromsäure wird es in essigsaurer Lösung zu Benzoësäure oxydirt. Reibt man Diphenyl mit überschüssigem Brom unter Wasser zusammen, so entsteht das sehr charakteristische Di-*p*-bromdiphenyl: $C_{12}H_8Br_2$, welches aus Benzol oder Alkohol in grossen, das Licht stark brechenden, bei 164° schmelzenden Prismen krystallisirt und bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig *p*-Brombenzoësäure liefert. Lässt man 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Diphenyl, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, einwirken, so wird das bei 80° schmelzende und bei 310° siedende *p*-Bromdiphenyl: $C_6H_5.[1]C_6H_4[4]Br$, gebildet, welches durch Chromsäure in Eisessig zu *p*-Brombenzoësäure oxydirt wird. Eine isomere Verbindung, das *o*-Bromdiphenyl: $C_6H_5[1]C_6H_4[2]Br$, entsteht aus *o*-Amidodiphenyl, wenn man die Amidogruppe des letzteren durch Brom ersetzt. Es bleibt bei —20° noch flüssig und siedet bei 296 bis 298°; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es *o*-Brombenzoësäure. Rauchende Salpetersäure führt das Diphenyl in ein Gemenge von Di-*p*-nitrodiphenyl und *p*-Nitro-*o*-nitrodiphenyl über. Wird die Nitrirung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit einer für die Entstehung von Mononitroprodukt berechneten Menge Salpetersäure vorgenommen, so bildet sich ein Gemisch von *o*-Nitrodiphenyl und *p*-Nitrodiphenyl.

Derivate des Diphenyls.

Das Diphenyl bildet mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure Substitutionsprodukte, welche den entsprechenden Abkömmlingen des Benzols oder Toluols ganz analog sind. Bei gemässigter Einwirkung der genannten Reagentien werden Monoderivate erhalten, welche vorzugsweise der

[1]) Ber. (1875) **8**, 23, vergl. K. E. Schulze, Ber. (1884) **17**, 1203. — [2]) Ann. (1869) **151**, 52. — [3]) Ibid. (1837) **23**, 153; (1838) **28**, 301. — [4]) Bull. soc. chim. (2) **14**, 119. — [5]) Nahnsen, Ber. (1884) **17**, 789.

Parareihe oder der Para- und Orthoreihe angehören; unter gewöhnlichen Umständen entstehen jedoch Disubstitutionsprodukte, welche entweder Dipara- oder Orthoparaderivate sind. Das Diphenyl verhält sich also ganz analog dem Toluol, nur ist zu bemerken, dass bei den Disubstitutionsprodukten die eingetretenen Atome oder Atomgruppen sich in verschiedenen Benzolresten befinden.

Einige Diphenylderivate resp. deren Homologen bilden sich, ganz analog wie das Diphenyl selbst aus Benzol, aus Abkömmlingen des Benzols oder dessen Homologen unter dem Einfluss starker Hitze. Hierher ist unter anderem das Karbazol zu rechnen, welches beim Durchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch eine glühende Röhre erhalten wird:

$$\underset{\text{(Benzol)}}{2\,C_6H_6} = \underset{\text{(Diphenyl)}}{C_6H_5.C_6H_5} + H_2,$$

$$\underset{\text{(Anilin)}}{2\,C_6H_5.NH_2} = \underset{\text{(Karbazol)}}{\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!NH} + H_2 + NH_3,$$

$$\underset{\text{(Diphenylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_5} = \underset{\text{(Karbazol)}}{\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!NH} + H_2.$$

Andere entstehen bei der Oxydation von Benzolderivaten, indem aus zwei Molekülen der letzteren je ein Atom fortgenommen wird, und die dadurch freiwerdenden Reste zu einem Diphenylmolekül zusammentreten. So geht z. B. Phenol beim Schmelzen mit Kalihydrat in zwei (α- und β-) Diphenole über:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{2\,C_6H_5.OH} = \underset{\text{(Diphenol)}}{\begin{matrix}C_6H_4.OH\\|\\C_6H_4.OH\end{matrix}} + H_2.$$

Der Dimethyläther der Pyrogallussäure liefert bei der Oxydation Cedriret, ein Derivat des Hexaoxydiphenyls:

$$\underset{\text{(Pyrogallussäuredimethyläther)}}{2\,C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}} + 2\,O = \underset{\text{(Cedriret)}}{\begin{matrix}C_6H_2\begin{cases}(O.CH_3)_2\\O\\O\end{cases}\\|\\C_6H_2\begin{cases}O\\(O.CH_3)_2\end{cases}\end{matrix}} + 2\,H_2O.$$

Nach einer eigenthümlichen Bildungsweise entstehen einige Diamidoverbindungen des Diphenyls, bei denen die beiden Amidogruppen sich an verschiedenen Benzolkernen befinden, nämlich durch molekulare Umlagerung der entsprechenden Hydrazoverbindungen von demselben Molekulargewicht unter dem Einfluss von Säuren. Am leichtesten lagert sich die einfachste Hydrazoverbindung, das Hydrazobenzol, um und geht in ein Gemenge von zwei isomeren Diamidodiphenylen über:

$$\underset{\text{(Hydrazobenzol)}}{\begin{matrix}C_6H_5.NH\\|\\C_6H_5.NH\end{matrix}} = \underset{\text{(Diamidodiphenyl)}}{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\|\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}}$$

Von den letzteren bildet das Benzidin (Di-*p*-diamidodiphenyl) das Hauptprodukt, in geringerer Menge entsteht das Diphenylin (*p*-*o*-Diamidodiphenyl).

In ganz analoger Weise werden die dem Hydrazobenzol homologen Hydrazotoluole in die dem Diamidodiphenyl homologen Diamidoditolyle (Tolidine) verwandelt.

Homologe des Diphenyls.

2. *o*-Methyldiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[2]CH_3 \\ |\,[1] \\ C_6H_5 \end{matrix}$, entsteht nach Barbier[1]) bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol. Es siedet bei 258 bis 260°.

3. *p*-Methyldiphenyl[2]): $\begin{matrix} C_6H_4[4]CH_3 \\ |\,[1] \\ C_6H_5 \end{matrix}$, bildet sich bei dem Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und *p*-Bromtoluol mit Natrium. Es entsteht auch beim Durchleiten eines Gemisches von Benzol und Toluol durch ein rothglühendes, eisernes Rohr. Der Kohlenwasserstoff erstarrt bei — 3° zu grossen Krystallen; sein Siedepunkt liegt bei 263 bis 267°. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn in *p*-Diphenylkarbonsäure, Chromsäure oxydirt ihn zu Terephtalsäure.

Ditolyle: $C_{14}H_{14}$.

Mol.-Gew. = 182; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

Der Theorie nach sind 12 isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{12}H_8(CH_3)_2$ möglich. Von diesen haben sechs die beiden Methylgruppen an einem Benzolkern, die anderen sechs an verschiedenen Benzolkernen. Genauer ist bisher nur ein Ditolyl, und zwar die Diparaverbindung untersucht worden. Man kennt aber einige Diamidoverbindungen (Tolidine) und Karbonsäuren, welche als Abkömmlinge theils bekannter, theils noch nicht bekannter Ditolyle zu betrachten sind.

4. Di-*o*-methyldiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[2]CH_3 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[2]CH_3 \end{matrix}$, wird nach Fittig[3]) bei der Einwirkung von Natrium auf flüssiges Bromtoluol erhalten. Es siedet bei 272°.

5. *o*-*m*-Dimethyldiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[2]CH_3 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[3]CH_3 \end{matrix}$, wird auf folgendem Wege erhalten. Das *o*-Toluol-azo-*p*-amido-*m*-toluol, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidin gebildet wird, geht in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrat behandelt in *o*-Toluol-azo-*m*-toluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]CH_3 \\ [1]N\end{matrix}=N\begin{matrix}CH_3[3] \\ [1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, über. Wird das letztere in die Hydrazoverbin-

[1]) Ber. (1874) 7, 1548. — [2]) Carnelley, Jahresb. f. 1876, 419. — [3]) Ann. (1866) 139, 178.

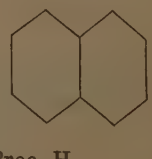
dung umgewandelt, und diese mit Salzsäure gekocht, so lagert dieselbe sich in ein Tolidin von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_3 \begin{cases}[4]NH_2 \\ [2]CH_3\end{cases} \\ [1] \\ C_6H_3 \begin{cases}[3]CH_3 \\ [4]NH_2\end{cases}\end{matrix}$, um, aus welchem mit Aethylnitrat das obige unsymmetrische Ditolyl entsteht. Dieses Ditolyl bildet ein angenehm riechendes, bei 280° siedendes Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist. Wird es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht Isophtalsäure.

6. Di-*p*-methyldiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[4]CH_3 \\ [1] \\ C_6H_4[4]CH_3\end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol und bildet, aus Aether krystallisirt, glasglänzende monokline, bei 121° schmelzende Prismen. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht der Kohlenwasserstoff zuerst in *p*-Methyl-*p*-diphenylkarbonsäure: $C_{12}H_8(CH_3)(CO_2H)$, dann in *p*-Diphenyldikarbonsäure: $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, über.

7. *p*-Diphenylbenzol: $C_{18}H_{14} = C_6H_4 \begin{cases}[1]C_6H_5 \\ [4]C_6H_5\end{cases}$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Riese[1]) durch Einwirkung von Natrium auf *p*-Dibrombenzol oder auf ein Gemenge von *p*-Dibrombenzol und Brombenzol dargestellt. Er entsteht nach G. Schultz[2]) auch neben Diphenyl, Benzerythren, Triphenylen und Isodiphenylbenzol (Schmelzpunkt 85°, Siedepunkt 363°) beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre. Er ist schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Benzol löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 205° schmelzenden Blättern. Sein Siedepunkt wurde von Crafts bei 383° gefunden. Salpetersäure verwandelt ihn in Dinitrodiphenylbenzol (Schmelzpunkt 277°) und Trinitrodiphenylbenzol (Schmelzpunkt 195°). Von Chromsäure wird er in Eisessig zu *p*-Diphenylkarbonsäure oxydirt.

d. Naphtalin und Homologe.

1. Naphtalin[3]): $C_{10}H_8 = C_6H_4 \begin{cases}[1]CH=CH \\ \quad\quad\quad | \\ [2]CH=CH\end{cases} =$ 

Mol.-Gew. 128; Zusammens.: 93,7 Proc. C und 6,2 Proc. H.

Geschichte und Bildung. Der Kohlenwasserstoff wurde 1820 von Garden[4]) im Steinkohlentheer entdeckt und Naphtalin

[1]) Ann. (1872) **164**, 161. — [2]) Ibid. (1874) **174**, 230; (1880) **203**, 124. — [3]) Ballo, Das Naphtalin und seine Derivate (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1870); Reverdin und Nölting, Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge (Genf, H. Georg, 1880). — [4]) Pogg. Ann. (1820) **7**, 104.

genannt. Er bildet sich gewöhnlich, wenn organische Verbindungen einer starken Hitze ausgesetzt werden (s. S. 26) und entsteht daher, wenn die Dämpfe von Alkohol, Aether, Essigsäure, flüchtigen Oelen, Terpentinöl, Kampher, Petroleum, Holztheer, ferner von Aethylen, Acetylen, oder ein Gemenge von Benzoldampf und Acetylen durch glühende Röhren geleitet werden. Aus diesem Grunde ist er auch im Steinkohlentheer enthalten. Von Warren und Storrer[1]) wurde er im Erdöl von Burmah aufgefunden. Das Naphtalin entsteht nach Aronheim[2]) beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über glühenden Kalk, nach Wreden und Znatowicz[3]) beim Destilliren von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd. Brunner und Brandenburg[4]) erhielten es beim Erhitzen von gleichen Molekülen Brom und Dimethylanilin auf 120°.

Ueber die Darstellung des Naphtalins (Isolirung aus dem Steinkohlentheer) vergl. S. 63.

Eigenschaften. Das Naphtalin ist fast unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in alkalischem oder organische Substanzen enthaltendem Wasser. In Ligroïn ist es schwer, in Benzol oder Aether sehr leicht löslich, mit heissem Toluol oder absolutem Alkohol ist es mischbar. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen 5,29 Thle. Naphtalin bei 15°, 100 Thle. Toluol 31,94 Thle. Naphtalin bei 16,5° [Becchi][5]). Das Naphtalin ist in geschmolzenem Zustande ein gutes Lösungsmittel für Indigo, Schwefel, Phosphor etc. Es bildet aus Alkohol Blättchen oder monokline Tafeln [Groth][6]), welche bei 80° schmelzen und siedet bei 217°. Sein specif. Gewicht ist 1,145 bei 4°, 1,1517 bei 15°; in flüssigem Zustande 0,9774 bei 79,2° und 0,9628 bei 99° (gegen Wasser von 0°). Mit den Wasserdämpfen oder Alkoholdämpfen ist es leicht flüchtig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich schon langsam. In einer Ammoniakatmosphäre verdampft es nach Tieftrunk[7]) leichter als in Luft, Wasserstoff u. s. w. Wird Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so entstehen Naphtalinhydrüre, von denen das Naphtalindihydrür: $C_{10}H_{10}$, nach Berthelot im Steinkohlentheer vorkommen soll. Es ist flüssig und siedet bei 200 bis 210°. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure[8]) liefert Naphtalin Phtalsäure, mit Chromsäure in Eisessig entsteht

[1]) Zeitschr. (1868) N. F. **4**, 232. — [2]) Ann. (1874) **171**, 233. — [3]) Ber. (1876) **9**, 1606. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 698. — [5]) Ber. (1879) **12**, 1978. — [6]) Jahresb. f. 1870, 4. — [7]) Ber. (1878) **11**, 1466. — [8]) Beilstein und Kurbatow, Ann. (1880) **202**, 215; 1 Thl. Naphtalin liefert beim Erhitzen mit 20 Thln. verdünnter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,15 auf 130° etwa 40 Proc. der theoretischen Ausbeute. Diese Methode ist zur Darstellung der Phtalsäure im Grossen nicht geeignet.

α-Naphtochinon und Phtalsäure, mit Chromylchlorid Dichlornaphtochinon. Wird Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, so werden Dinaphtyl und Phtalsäure gebildet. Angezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, stark russenden Flamme.

Der Kohlenwasserstoff liefert mit einigen Nitrokörpern molekulare Verbindungen (vergl. S. 159). Diese krystallisiren sämmtlich in Nadeln und zeigen sonst folgende Unterschiede:

Verbindung mit	Formel	Schmelzpunkt	Literatur
p-Dinitrobenzol . .	$C_{10}H_8 . C_6H_4(NO_2)_2$	119°	Ber. (1883) **16**, 235.
m-Dinitrobenzol .	„	53°	„
Dinitrochlorbenzol	$C_{10}H_8 . C_6H_3Cl(NO_2)_2$	78°	Ber. (1878) **11**, 603.
Dinitrophenol . . .	$C_{10}H_8 . C_6H_3(OH)(NO_2)_2$		Zeitschr. (1868) 213.
Trinitrobenzol . .	$C_{10}H_8 . C_6H_3(NO_2)_3$	152°	Ber. (1883) **16**, 234.
Trinitrochlorbenzol	$C_{10}H_8 . C_6H_2Cl(NO_2)_3$	96°	Ber. (1875) **8**, 378.
Trinitroanilin . . .	$C_{10}H_8 . C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$	169°	Ber. (1875) **8**, 378.
Pikrinsäure	$C_{10}H_8 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	149°	Jahresb. 1857, 456.
Styphninsäure . .	$C_{10}H_8 . C_6H(OH)_2(NO_2)_3$	159°	Ber. (1882) **15**, 1863.
Trinitroorcin . . .	$C_{10}H_8 . C_6(CH_3)(OH)_2(NO_2)_3$	120°	„
Hexanitrodiphenylamin	$(C_{10}H_8)_2 . [C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$	?	Ber. (1878) **11**, 845.
α-Trinitrotoluol .	$C_{10}H_8 . C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$	98°	Ber. (1883) **16**, 235.
β- „ .	„	100°	„
γ- „ .	„	89°	„

Rauchende Salpetersäure, resp. ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, verwandelt das Naphtalin in Mono-, Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte [1]). Chlor liefert Additionsprodukte und Substitutionsprodukte, Brom nur Substitutionsprodukte. Schwefelsäure erzeugt je nach Menge, Koncentration oder Temperatur Monosulfosäuren, Disulfosäuren oder Sulfone. Zwei Dinaphtylsulfone [2]): $(C_{10}H_7)_2SO_2$, welche bei 123° und bei 177° schmelzen, werden beim Erhitzen von 8 Thln. reinem Naphtalin mit 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 180° erhalten. Sie sind durch Schwefelkohlenstoff zu trennen.

Anwendung. Das Naphtalin, welches früher nur eine beschränkte Anwendung fand, wird neuerdings in sehr beträchtlichen

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1873) **169**, 81. — [2]) Stenhouse und Groves, Ber. (1876) **9**, 682.

Mengen zur Darstellung von Farbstoffen verarbeitet. Es dient in der Farbenfabrikation wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure für Eosin etc., von Naphtylaminen und von Naphtolen für Azofarbstoffe.

Das Naphtalin dient ferner zum Karburiren von Leuchtgas bei der sogenannten Albokarbonbeleuchtung[1]). Zu diesem Zweck wird das zu karburirende Gas durch einen Behälter von Metall geführt, in welchem Naphtalin durch ein über dem Gasbrenner befindliches Heizblech oder durch besondere kleine Heizflammen zum Schmelzen erhitzt wird.

Nach den Versuchen von Elster mit dem Berliner Gase erhält man durch Karburirung von 1 cbm Gas mit circa 53 g Naphtalin ein Gas von 20 Kerzen bei circa 100 l stündlichem Konsum, woraus sich der Verbrauch an Naphtalin auf rund 5 g pro Flamme und Stunde berechnet. Die Versuche an Strassenlaternen ergaben bei einem stündlichen Konsum von 110 bis 120 l Gas und 5 g Naphtalin eine Helligkeit von 16 bis 17 Kerzen. Im Mittel ergiebt sich bei der Albo-Karbon-Beleuchtung eine Gasersparniss zu circa 50 Proc., und an Beleuchtungsunkosten zu circa 30 Proc. — Den höchsten Effekt entwickelt das Albo-Karbon-Gas bei kleinen Brennern. Durch die Karburirung erhöht sich das specifische Gewicht eines Gases von 0,38 auf 0,60. (Vergl. Kalender für Gas- und Wasserfachtechniker.)

Ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. Naphtalin zu Nitroglycerin[2]) (Pantopollit) soll bei der Explosion das Auftreten der lästigen Dämpfe von Untersalpetersäure verhindern. Als Uebertragungsmasse bei giftfreien Zündhölzern werden Naphtalin, dessen Nitroverbindungen oder Phenanthren von Sudheim und Koppen[3]) in Kassel empfohlen. Siegfried Stein[4]) benutzt das Naphtalin zur Herstellung von porösen Thonwaaren.

Das Naphtalin ist ein stark antiseptisch wirkendes Mittel. Nach den ausführlichen Untersuchungen von Ernst Fischer[5]) hemmt es die Entwickelung der Schimmelpilze und tödtet die letzteren in kurzer Zeit. Versuche wurden mit Erfolg bei *Penicillium glaucum*, *Eurotium aspergillus glaucus*, *Mucor mucedo*, *Mucor stolonifer*, *Phycomyces nitens*, *Oidium lactis* und Hefepilzen angestellt. Es kann ferner gegen Schizomyzeten, Wurzelschimmel etc. angewendet werden. Niedere Thiere werden von Naphtalin vertrieben oder getödtet. Seit längerer Zeit benutzt man es daher schon als Mittel gegen Motten, Phylloxera, auch zum Konserviren von Käfersammlungen u. s. w. Zum Vertreiben des Ungeziefers dient es mit Erfolg. Bei Krätze wendet man eine Salbe an, welche aus gleichen Theilen Naphtalin und Vaseline besteht. Als Verbandmittel bei Wunden thut es ausgezeichnete

---

[1]) Dingl. 236, 237 (Abbildungen); Ber. (1879) 12, 715; Wagner's Jahresb. f. 1880, 897 (Abbildung). J. Livesey und J. Kidd, D. R.-P. 2075 vom 1. Februar 1878, und die Zusätze D. R.-P. 8644, 9840, 19012. — [2]) Ber. (1876) 9, 200; Wagner's Jahresber. f. 1876, 495. — [3]) D. R.-P. 6051 vom 22. Sept. 1878 und Zusatz Nr. 7784 vom 4. April 1879. — [4]) D. R.-P. 23947 vom 1. December 1882; Ber. (1883) 16, 2537. — [5]) Berl. klin. Wochenschrift 1881, Nr. 48; 1882, Nr. 8; Langenbeck's Archiv 28, Heft 2. Ernst Fischer, La Naphtaline en médecine et en agriculture; Paris (E. Leroux) et Strassbourg (K. J. Trübner) 1882.

Dienste und hat bei gleicher oder besserer Leistungsfähigkeit vor der sonst angewendeten Karbolsäure oder dem Jodoform den Vortheil, dass es nicht giftig wirkt. Das Naphtalin scheint demnach berufen zu sein, in der Medicin und in der Haushaltung eine hervorragende Rolle zu spielen, und dieses um so mehr, als es leicht und billig (50 bis 75 Mark pro 100 kg) in reinem Zustande zu beschaffen ist.

Handelsprodukt und Prüfung. Das Naphtalin kommt in fast chemisch reinem Zustande in den Handel. Es muss weiss sein und darf sich mit koncentrirter Schwefelsäure nicht schwarz färben. Der Erstarrungspunkt geschmolzenen Naphtalins muss bei 80° liegen. Ausserdem muss das Naphtalin den richtigen Siedepunkt haben, ohne Rückstand flüchtig und frei von Phenolen und Chinolinbasen sein.

Um eine Naphtalinprobe auf ihren Gehalt an Phenolen zu prüfen, werden 1 bis 2 g derselben mit circa 30 ccm verdünnter Natronlauge gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt von dem erstarrten Naphtalin ab, versetzt das Filtrat mit Bromwasser und Salzsäure. Bei Gegenwart von Phenolen wird nach der Menge derselben eine Trübung oder ein Niederschlag von Bromphenolen erhalten. Chinolinbasen werden nachgewiesen, indem man das Naphtalin in koncentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung in Wasser giesst, das Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht und destillirt. Dabei gehen die Chinolinbasen mit den Wasserdämpfen über und sind leicht an ihrem Geruch zu erkennen.

Methylnaphtaline: $C_{11}H_{10}$.

Mol.-Gew. 142. — Zusammens. 92,96 Proc. C und 7,06 Proc. H.

Die beiden Methylnaphtaline wurden in reinem Zustande von K. E. Schulze[1]) aus dem Steinkohlentheeröl isolirt. Im Kreosotöl des Handels, welches wesentlich von 200 bis 300° destillirt, sind durchschnittlich 6 Proc. Methylnaphtalin enthalten. Durch Extraktion der Karbolsäure und Rektificiren des Oels, wobei die Fraktion bei 200 bis 300° aufgefangen wird, kommt man zu einem Produkte, das 10 Proc. der in Rede stehenden Körper und zwar etwa 4 Proc. α- und 6 Proc. β-Methylnaphtalin enthält. Durch wiederholte Rektifikationen und schliesslich durch Ausfrieren und Absaugen der Krystalle wurden die beiden Methylnaphtaline von den anderen Körpern und unter einander getrennt. Dabei blieb das β-Methylnaphtalin als krystallinische Masse zurück und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das α-Methylnaphtalin findet sich in dem abgesaugten Oel, wird durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen von den ausgeschiedenen Krystallen befreit und schliesslich durch Kochen mit Natrium rein dargestellt.

Das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe wurde wahrscheinlich schon früher von Reingruber[2]) aus dem Steinkohlentheer abgeschieden. Das α-Methylnaphtalin erhielten Fittig und Remsen[3]) aus α-Bromnaphtalin, Natrium- und Jodmethyl, und Boesseneck[4]) durch Destillation von α-Naphtylessigsäure (aus α-Naphtoësäure) mit Kalk. Einen zum grössten Theil aus β-Methylnaphtalin bestehenden Körper gewann Ciamician[5]) neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Abietinsäure (aus Kolophonium) mit Zinkstaub.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 842, 1527. — [2]) Ann. (1881) **206**, 367. — [3]) Ann. (1870) **155**, 112. — [4]) Ber. (1883) **16**, 1547. — [5]) Ber. (1878) **11**, 272.

2. Das α-Methylnaphtalin ist flüssig und siedet bei 240 bis 243°. Es erstarrt noch nicht bei —18°; das specifische Gewicht ist 1,0287 bei 11,5°. Es riecht angenehm aromatisch und bricht das Licht ziemlich stark. Mit Pikrinsäure liefert es eine bei 116° schmelzende Verbindung, die in Nadeln krystallisirt. Salpetersäure liefert ein flüssiges Nitroprodukt.

3. Das β-Methylnaphtalin krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen, dem Naphtalin ähnlichen, etwas fettglänzenden Blättern von gewürzhaftem, etwas kratzendem Geruche und brennendem Geschmack, die einen Schmelzpunkt von 32,5° haben und bei 241 bis 242° (Th. im D.) sieden. Löst man den Kohlenwasserstoff in einer berechneten Menge gesättigter alkoholischer Pikrinsäure in der Hitze, und lässt erkalten, so erhält man das Pikrat in schön ausgebildeten, tiefgelben, bei 115° schmelzenden Nadeln. Das β-Methylnaphtalin wird bereits von verdünnter Salpetersäure leicht nitrirt und liefert ein bei 81° schmelzendes Mononitroderivat, das bei einem Druck von 40 mm unzersetzt siedet.

Dimethylnaphtaline: $C_{12}H_{12}$.

Mol.-Gew. = 156; Zusammens. 92,31 Proc. C und 7,69 Proc. H.

4. Emmert und Reingruber[1]) fanden im Steinkohlentheer ein bei 262 bis 264° siedendes Dimethylnaphtalin, welches ein bei 118° schmelzendes, in feinen, orangefarbenen Nadeln krystallisirendes Pikrat liefert.

5. Ein isomeres, bei 265° siedendes flüssiges Dimethylnaphtalin, welches bei —18° noch nicht erstarrt, erhielten Mono[2]) aus *A*-Dibromnaphtalin, Jodmethyl und Natrium und Cannizaro und Carnelutti[3]) bei der Destillation von Oxydimethylnaphtalin: $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, mit Zinkstaub. Das Pikrat des letzteren Dimethylnaphtalins zeigte den Schmelzpunkt 139°.

Aethylnaphtaline: $C_{12}H_{12}$ (isomer mit Dimethylnaphtalin).

6. α-Aethylnaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]C_2H_5$, entsteht nach Fittig und Remsen[4]) bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von α-Bromnaphtalin und Bromäthyl und wird nach Carnelutti[5]) durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es bildet eine bei —14° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 257 bis 259,5° (Thermometerfaden ganz im Dampf) unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei 2 bis 3 mm Druck geht es unzersetzt bei 100° über. Mit Pikrinsäure geht es eine Verbindung ein, welche bei 98° schmilzt.

7. β-Aethylnaphtalin: $C_{10}H_7[\beta]C_2H_5$, wurde von O. Brunel[6]) durch Behandeln von β-Bromnaphtalin mit Natrium und Bromäthyl dargestellt und auch in dem Rohprodukt nachgewiesen, welches nach Marchetti[7]) bei der Einwirkung von Chloräthyl (resp. Bromäthyl) auf Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium erhalten wird. In eine Kältemischung von —19° gebracht wird es fest. Es siedet bei 250 bis 251° und liefert mit Pikrinsäure eine Verbindung, die aus Alkohol in goldgelben, bei 69° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

---

[1]) Ann. (1882) **211**, 265. — [2]) Ber. (1880) **13**, 1517; vergl. Giovanozzi, ibid. (1882) **15**, 1577. — [3]) Ibid. (1880) **13**, 1516. — [4]) Ann. (1870) **155**, 118. — [5]) Ber. (1880) **13**, 1671. — [6]) Ber. (1884) **17**, 1179. — [7]) Jahresber. 1881, 366. —

8. α-Amylnaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]C_5H_{11}$,

entsteht nach Leone[1]) aus α-Bromnaphtalin, Natrium und Bromamyl in ätherischer Lösung und siedet bei 303°. Es bildet ein bei 85 bis 90° schmelzendes Pikrat.

9. Phenylnaphtalin: $C_{10}H_7 . C_6H_5$,

wird am besten erhalten, wenn man nach W. Smith und T. Takamatsu[2]) ein Gemenge von Brombenzol und Naphtalin wiederholt durch eine zur Rothgluth erhitzte, mit Bimssteinstücken gefüllte Verbrennungsröhre leitet. Gleichzeitig entstehen dabei Diphenyl und Isodinaphtyl: $C_{10}H_7 . C_{10}H_7$. Zur Reinigung des Phenylnaphtalins wird fraktionirt und die über 250° (nach dem Diphenyl) siedenden Destillate zuerst mit Petroleumäther ausgezogen. Der Rückstand, welcher aus Phenylnaphtalin und Isodinaphtyl besteht, wird sodann mit kochendem Alkohol behandelt. Dabei geht das Phenylnaphtalin in Lösung. Durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigt, bildet es glänzende, weisse, schwach blau fluorescirende, bei 101 bis 102° schmelzende Blättchen, welche nach Orangen riechen.

Ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Phenylnaphtalins: $C_{16}H_{12}$, wurde von Gräbe[3]) bei der Destillation von Chrysochinon mit Natronkalk dargestellt. Er schmilzt bei 104°.

e. Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens.

Das Rohanthracen, welches auf die S. 63 angegebene Weise gewonnen wird, und das zu der Darstellung des Anthrachinons dient, ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, Karbazolen, Akridin und Phenolen. Die Formeln und einige Eigenschaften der wichtigsten Substanzen dieses Rohmateriales sind in der Tabelle I. aufgeführt. Tabelle II. enthält noch insbesondere [nach Becchi][4]) die Löslichkeit des Naphtalins und der hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens in Toluol und absolutem Alkohol.

Als Ausgangsmaterial für das Anthracen dient natürlich am besten das an diesem Kohlenwasserstoff reichste, 50 Proc. enthaltende Rohprodukt, welches jetzt gewöhnlich zur Darstellung des Anthrachinons dient. Die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe werden am besten aus den Laugen von diesem 50procentigen Anthracen isolirt.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 2236. — [2]) Ber. (1882) **15**, 365; vergl. W. Smith, ibid. (1879) **12**, 1396, 2049. — [3]) Ber. (1873) **6**, 66; Schmidt, J. pr. Ch. (1874) N. F. **9**, 285. — [4]) Ber. (1879) **12**, 1976.

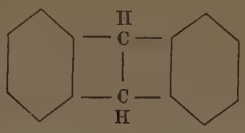
Tabelle I.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in heissem Alkohol, Benzol etc.	Schmelzpunkt des Pikrats	Oxydationsprodukt mit Chromsäure
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	99°	280°	leicht	123°	Naphtalsäure
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113°	295°	„	82°	Diphenylenketon
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100°	340°	„	143°	Phenanthrenchinon und Diphensäure
Karbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°	schwer	182°	—
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	360°	„	170°	Anthrachinon, gegen CrO_3 beständig
Akridin	$C_{13}H_9N$	107°	über 360°	leicht	—	—
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109°	„	„	183°	Diphenylenketonkarbonsäure
Pseudophenanthren	$C_{16}H_{12}$	115°	„	„	147°	ein Chinon (Schmelzpunkt 170°)
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149°	„	„	217°	Pyrochinon
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	200°	„	schwer	—	Anthrachinonkarbonsäure (Anthrachinon)
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	„	„	163°	Chrysochinon
Parachrysen (Picen?)	?	320°	„	„	—	—
Phenylnaphtylkarbazol (Chrysogen?)		330°	„	„	—	$C_{16}H_8O_3$, $C_{16}H_9NO_2$ und Phtalsäure

Tabelle II.

	Formel	100 Thle. Toluol lösen		100 Thle. absoluter Alkohol lösen	
		in der Kälte	bei 100°	in der Kälte	beim Siedepunkt des Alkohols
Naphtalin	$C_{10}H_8$	bei 16,5°: 31,94 Thle.	in allen Verhältnissen	bei 15°: 5,29 Thle.	in allen Verhältnissen
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	„ „ 0,92 „	12,94 Thle.	„ 16°: 0,076 „	0,83 Thle.
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	„ „ 33,02 „	in allen Verhältnissen	„ „ 2,62 „	10,08 „
Pyren	$C_{16}H_{10}$	„ 18°: 16,54 „	sehr löslich	„ „ 1,37 „	3,08 „
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	„ „ 0,24 „	5,39 Thle.	„ „ 0,097 „	0,17 „

1. Anthracen[1]: $C_{14}H_{10} = C_6H_4 \begin{cases} [1]CH[1] \\ | \\ [2]CH[2] \end{cases} C_6H_4 =$



Mol.-Gew. 178; Zusammens. 94,4 Proc. C und 5,6 Proc. H.

Dumas und Laurent[2]) schieden im Jahre 1832 aus den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers einen bei 180° schmelzenden Kohlenwasserstoff ab, welchen sie als Paranaphtalin bezeichneten, weil sie seine Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{12}$ entsprechend fanden und ihn für polymer mit Naphtalin hielten. Laurent[3]), welcher später den Körper genau untersuchte, nannte ihn Anthracen. Die von den genannten Chemikern erhaltene Substanz bestand, den Zersetzungsprodukten nach zu urtheilen, zweifellos hauptsächlich aus dem heute als Anthracen bezeichneten Kohlenwasserstoff, enthielt aber wohl noch Phenanthren oder Methylanthracen[4]) beigemengt. In reinem Zustande (Schmelzp. 210°) gewann erst Fritzsche[5]) im Jahre 1857 den Körper aus Steinkohlentheer und gab ihm die Formel $C_{14}H_{10}$. Anderson[6]) untersuchte ihn einige Zeit darauf (1861) genauer. Ein sehr bedeutungsvoller Abschnitt trat 1868 in der Geschichte des Kohlenwasserstoffs ein, als derselbe von Gräbe und Liebermann[7]) durch Destillation des aus der Krappwurzel gewonnenen Alizarins mit Zinkstaub erhalten wurde. Bis dahin war nämlich das Anthracen ein seltener und nur in theoretischer Hinsicht interessanter Körper. Als Gräbe und Liebermann damals versuchen wollten, das Alizarin künstlich aus Anthracen darzustellen, war das letztere nicht käuflich zu haben, und mussten sie es erst mühsam selbst aus den hochsiedenden An-

---

[1]) Das Anthracen und seine Derivate etc. von G. Auerbach (2. Aufl. Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn, 1880); Das künstliche Alizarin von C. Gräbe und C. Liebermann (Abdruck aus dem Amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873); Dasselbe übersetzt von Prud'homme, Monit. (1879) [3] **9**, 394 bis 428; Anthracen und künstliches Alizarin von A. Kopp, ibid. (1878) [3] **8**, 1147 bis 1168; Ind. (1878) **1**, 405; Jahresber. 1878, 1187; Geschichte des Alizarins und verwandter Farbstoffe von W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) **27**, 572 bis 601; Monit. (1879) [3] **9**, 971 bis 1013; Ind. (1879) **2**, 347. — [2]) Ann. (1833) **5**, 10. — [3]) Ibid. (1840) **34**, 287. — [4]) Vergl. Berthelot, Zeitschr. (1867) N. F. **3**, 221. — [5]) J. pr. Ch. (1858) **73**, 286. — [6]) Ann. (1862) **122**, 294. — [7]) Ber. (1868) **1**, 49; Ann. (1870) Suppl. **7**, 297.

theilen des Theers isoliren. Sobald es ihnen jedoch gelungen war, die Darstellung des Alizarins auf künstlichem Wege auszuführen, begann man die bisher vernachlässigten hochsiedenden Theile des Steinkohlentheers, welche als fast werthlose und sogar lästige Nebenprodukte bei der Isolirung des Benzols zum Zweck der Darstellung von Anilinfarben erhalten wurden, sorgsam aufzufangen und auf Anthracen zu verarbeiten. Welche Ausdehnung diese Industrie heute angenommen hat, ist bei der Geschichte des Alizarins näher auseinander gesetzt.

Bildung. Das Anthracen entsteht, wenn organische Verbindungen in Dampfform einer starken Hitze ausgesetzt werden, also z. B. beim Durchleiten der Dämpfe von Terpentinöl [G. Schultz][1]), Petroleum [Letný][2]), Braunkohlentheer [Liebermann und Burg][3]), Fichtenholztheer [Atterberg][4]), Toluol oder eines Gemenges von Benzol mit Aethylen [Berthelot][5]), *o*-Benzyltoluol [Behr und van Dorp][6]) durch glühende Röhren. Es bildet sich daher auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und ist im Steinkohlentheer enthalten. Zum Theil soll es sich erst bei der Destillation des Steinkohlentheers bilden[7]). Limpricht[8]) fand es unter den Produkten, welche sich bei dem Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° und Destillation des dabei gebildeten Chlorids: $C_{14}H_{13}Cl$, bilden. Jackson und White[9]) fanden, dass es bei der Einwirkung von Natrium auf *o*-Benzylbromid entsteht. Nach Anschütz und Eltzbacher[10]) entsteht es aus Benzol, Acetylentetrabromid: $\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CHBr_2\end{matrix}$ und Aluminiumchlorid. Dass Gräbe und Liebermann bei der Destillation von Alizarin über erhitzten Zinkstaub Anthracen erhielten, ist bereits oben angeführt worden. Dieselben stellten es auch ebenso aus Purpurin, dem Begleiter des Alizarins im Krapp, dar und zeigten damit, dass dieser Körper ebenfalls als ein Anthracenderivat aufzufassen sei. Von Behr und van Dorp[11]) wurde der Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von *o*-Phenyltolylketon mit Zinkstaub dargestellt.

Die Darstellung[12]) des Rohanthracens aus den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers ist bereits S. 63 in ausführlicher Weise erörtert

[1]) Ber. (1877) **10**, 113. — [2]) Ibid. (1877) **10**, 412; (1878) **11**, 1210. — [3]) Ibid. (1878) **11**, 723. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 1222. — [5]) Ann. (1867) **142**, 254; vergl. auch Lucas, Ber. (1873) **6**, 151; (1875) **8**, 1365; Curie, ibid. (1876) **9**, 206. — [6]) Ibid. (1873) **6**, 754; Ann. (1873) **169**, 216. — [7]) Vergl. Köhler, Ber. (1885) **18**, 859. — [8]) Ibid. (1866) **139**, 308; vergl. Zincke, Ber. (1874) **7**, 278. — [9]) Ibid. (1879) **12**, 1965. — [10]) Ibid. (1883) **16**, 623. — [11]) Ber. (1874) **7**, 17. — [12]) Vergl. auch ibid. (1873) **6**, 1206, 1421; Gessert, Wagner's Jahresb. 1869, 597; G. Lunge, Die Industrie der Steinkohlen-Destillation etc. (Abbildungen), S. 153 u. ff., Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn, 1882.

worden. Das dort beschriebene, sublimirte 60procentige Produkt kann sofort als Ausgangsmaterial für künstliches Alizarin dienen und zunächst auf Anthrachinon verarbeitet werden. Soll der Farbstoff jedoch aus Dichloranthracen dargestellt werden, so ist es nöthig (S. 65), das rohe Anthracen zunächst noch durch Destillation mit Kali und Kalk von Karbazolen und sonstigen Nebenprodukten zu befreien. Das auf diese Weise erhaltene Produkt kann leicht in reines Anthracen verwandelt werden, wenn man mit Lösungsmitteln das Phenanthren auszieht und den Rückstand aus Alkohol, Eisessig oder besser aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt. Die Methode, das Rohanthracen durch Destillation mit Kali zu reinigen und das Destillat umzukrystallisiren, dürfte auch im Laboratorium die beste und einfachste Methode sein, um reines Anthracen darzustellen. Kleine Mengen werden auch schnell durch Erhitzen von Alizarin mit Zinkstaub gewonnen.

Eigenschaften. Das Anthracen wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte und auch beim Erwärmen nur wenig aufgenommen, am reichlichsten noch von heissem Benzol, dessen Homologen und von kochendem Eisessig. In Wasser ist es unlöslich. Versmann[1]), Perkin[2]) und G. v. Becchi[3]) haben die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Nach ihren Beobachtungen lösen sich in 100 Theilen:

			Thle. Anthracen
Alkohol vom specif. Gew.	0,794 = 100	Gew.-Proc. bei	16° 0,076
„ „ „ „	„	„ „	78° 0,830
„ „ „ „	0,800 = 98	„ „	15° 0,591
„ „ „ „	0,825 = 89	„ „	„ 0,574
„ „ „ „	0,830 = 87	„ „	„ 0,491
„ „ „ „	0,835 = 85	„ „	„ 0,475
„ „ „ „	0,840 = 83	„ „	„ 0,460
„ „ „ „	0,850 = 79	„ „	„ 0,423
Aether		„	„ 1,175
Schwefelkohlenstoff		„	„ 1,478
Eisessig		„	„ 0,444
Chloroform		„	„ 1,736
Petroleum		„	„ 0,394
Ligroïn (Siedep. 70 bis 100°)		„	„ 0,115
Benzol nach Perkin		„	„ 0,976
„ „ Versmann		„	„ 1,661
Toluol		„	16,5° 0,920
„		„	100° 12,940

[1]) Jahresb. f. 1874, 423. — [2]) Ind. (1879) 2, 350. — [3]) Ber. (1879) 12, 1978. Die erheblichen Abweichungen der Beobachtungen von Versmann einerseits und v. Becchi und Perkin anderseits rühren daher, dass die letzteren mit einem vollständig reinen Anthracen gearbeitet haben.

Es bildet in krystallisirtem Zustande Blättchen oder nach Kokscharoff[1]) monokline Tafeln, welche bei 213° schmelzen. Wenige Grade über 360° siedet[2]) es ohne Zersetzung. In reinem Zustande ist der Kohlenwasserstoff blendend weiss mit blauvioletter Fluorescenz. Letztere wird schon durch geringe Mengen gelber Beimengungen aufgehoben. Setzt man eine Lösung von gelb gefärbtem Anthracen dem Sonnenlichte aus, so wird es gebleicht und nimmt die blaue Fluorescenz an.

Dabei verwandelt sich der Kohlenwasserstoff in die Paraanthracen[3]) genannte (labile?) Modifikation, welche von Lösungsmitteln viel weniger als das Anthracen aufgenommen wird. Das Paraanthracen schmilzt erst bei 244° und verwandelt sich dabei wieder in Anthracen. Gegen Salpetersäure oder Brom ist es viel beständiger als Anthracen und wird bei 100° nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst es auf und führt es in Anthracen und Anthrachinon über. Chromsäure verwandelt es nur langsam in Anthrachinon. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Paraanthracen nicht.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich Anthracen in Benzol oder in einer bei 30 bis 40° gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer Verbindung von der Formel: $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche rothe, glänzende, bei 170° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe ist in Benzol leicht löslich; von Alkohol, Wasser oder Alkalien wird sie schon in der Kälte leicht zerlegt. Pikramid vereinigt sich mit Anthracen zu einer bei 165 bis 170° schmelzenden Verbindung. Chlor und Brom liefern mit Anthracen zuerst Additionsprodukte und dann Substitutionsprodukte. Mit starker Salpetersäure entsteht zuerst Anthrachinon, dann Dinitroanthrachinon. Die aus Salpetersäure und arseniger Säure entwickelte salpetrige Säure[4]) liefert mit Anthracen, je nach der Leitung des Verfahrens, entweder das bei 125° schmelzende Salpetersäure-Anthracen: $C_{14}H_{10}.HNO_3$, oder Untersalpetersäure-Anthracen: $C_{14}H_{10}.N_2O_4$ (Schmelzp. 194°). Löst man das Anthracen in koncentrirter Schwefelsäure auf, so entstehen zwei isomere Disulfosäuren. Natriumamalgam verwandelt den Kohlenwasserstoff in alkoholischer Lösung in das bei 107 bis 108° schmelzende und bei 313° siedende Anthracendihydrür: $C_{14}H_{12}$; dasselbe kann auch aus Anthracen oder Anthrachinon[5]) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten werden. Bei weiterem Erhitzen mit dem letzteren Reagens geht das Anthracenhydrür in das bei 63° schmelzende und

[1]) Jahresb. 1876, 601. — [2]) Nach Crafts (Jahresb. 1878, 67) siedet Anthracen bei 755 mm Druck 14 bis 15° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers; vergl. auch Carnelley und W. C. Williams, ibid. 1878, 36. — [3]) Fritzsche, J. pr. Ch. (1867) **101**, 333; Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 264; E. Schmidt, J. pr. Ch. (1874) N. F. **9**, 248. — [4]) Liebermann und Lindemann, Ber. (1880) **13**, 1585. — [5]) Liebermann und Topf, Ann. (1882) **212**, 5.

bei 290° siedende Anthracenhexahydrür: $C_{14}H_{16}$, über. Beim Erhitzen des Anthracens mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure auf 280° entstehen nach Berthelot Toluol, ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$ und ein Heptan C_7H_{16}. Oxydationsmittel verwandeln das Anthracen in Anthrachinon. Mit Chromoxychlorid entstehen nach Carstanjen[1]) neben Anthrachinon geringe Mengen von Dichloranthrachinon.

Nachweis und Bestimmung des Anthracens. Das reine Anthracen ist leicht zu erkennen durch seinen Schmelzpunkt, seine Schwerlöslichkeit, die charakteristische Pikrinsäureverbindung und seine Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin. Im rohen Anthracen wird es am besten durch Verwandlung in Anthrachinon mittelst Eisessig und Chromsäure nachgewiesen und bestimmt. Das Rohanthracen enthält je nach seiner Bereitungsart verschiedene Mengen von Anthracen, die von 30 bis 90 Proc. wechseln können. Ausser Anthracen können in dem Rohanthracen mehrere andere Substanzen vorhanden sein, die S. 203 zusammengestellt sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens im Rohanthracen behandelte man das letztere früher mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn u. s. w., trocknete den dabei erhaltenen Rückstand und brachte ihn als Anthracen in Rechnung. Diese Methoden sind jedoch vollständig unbrauchbar, weil die Rohanthracene je nach der Zusammensetzung und der Verarbeitung der Theere, aus denen sie gewonnen wurden, sehr wechselnde Mengen von Anthracen und dessen Begleitern enthalten. Sind in dem Rohmaterial überwiegend leicht lösliche Substanzen vorhanden, so geht viel Anthracen mit in die Lösung, und wird ein zu geringer Gehalt an demselben gefunden. Kommen hingegen grössere Mengen von schwer löslichen Körpern (Karbazole, Chrysen) vor, so ergiebt die Analyse mehr Anthracen, als thatsächlich in dem Rohprodukt enthalten ist.

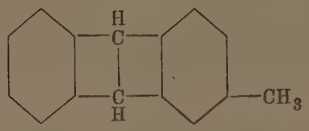
Diejenige Methode, nach welcher heute in den Fabriken der Gehalt eines Rohanthracens an Anthracen bestimmt wird, beruht auf folgenden Principien. Das Anthracen geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in das neutrale Anthrachinon über, welches bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels und bei 100° durch koncentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Die anderen Bestandtheile des Rohmaterials werden durch dasselbe Oxydationsmittel unter den unten folgenden Bedingungen entweder vollständig verbrannt oder in Säuren umgewandelt, welche man dem Reaktionsprodukt durch Alkalien entziehen kann, oder sie gehen in chinonartige Körper über, die mit Schwefelsäure bei 100° in Wasser oder Alkalien lösliche Sulfosäuren liefern. Man verfährt[2]) z. B. wie folgt. 1 g Rohanthracen wird mit 45 ccm Eisessig in einem Kolben von 500 ccm Inhalt am aufsteigenden Kühler gekocht. Während die Lösung siedet, setzt man innerhalb zweier Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser hinzu. Hierauf kocht man noch zwei Stunden, lässt dann 12 Stunden stehen, mischt das Reaktionsprodukt mit 400 ccm kaltem Wasser und lässt dasselbe wieder drei Stunden stehen. Dann wird das Anthrachinon abfiltrirt, zuerst mit Wasser, darauf mit kochendem, alkalischem und endlich wieder

[1]) Ber. (1869) 2, 634. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Ch. (1877) 16, 61; Wagner's Jahresb. f. 1876, 1009; vergl. Ber. (1873) 6, 1347; Jahresb. f. 1876, 1017, 1018, 1019.

mit heissem, reinem Wasser ausgewaschen. Man spritzt dann den Niederschlag vom Filter in eine Schale, verdampft das Wasser, trocknet den Rückstand bei 100°, mischt ihn mit 10 Thln. Schwefelsäure von 1,88 specif. Gew. und erhitzt ihn 10 Minuten lang bei 100°. Die so erhaltene Lösung von Anthrachinon wird in eine flache Schale gegossen und 12 Stunden an einen feuchten Ort gestellt, damit sie genügend Wasser anzieht. Dann giesst man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt den ausfallenden Niederschlag von Anthrachinon ab und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dann mit alkalischem und zuletzt mit heissem, reinem Wasser aus. Endlich wird das Anthrachinon in eine tarirte Schale gespritzt, das Wasser verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Aschenbestimmung wird das Anthrachinon durch Erhitzen verflüchtigt, die Schale geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergiebt die erhaltene Menge Anthrachinon. Letztere wird, um sie auf Anthracen zu berechnen, mit $\frac{178}{208} = 0{,}8557$ multiplicirt.

Karbazol lässt sich an der Reaktion gegen Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, erkennen, womit es dunkelgrün gefärbt wird.

2. Methylanthracen: $C_{15}H_{12} = C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH[1] \\ | \\ [2]CH[2]\end{Bmatrix}C_6H_3[4]CH_3 =$



Mol.-Gew. = 192; Zusammens. 93,75 Proc. C und 6,25 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Weiler[1]) und O. Fischer[2]) beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan und Dimethylphenyläthan durch glühende Röhren erhalten. G. Schultz[3]) fand ihn unter den Zersetzungsprodukten des Terpentinöls durch starke Hitze. Von Japp und G. Schultz[4]) wurde er im Steinkohlentheer entdeckt. Braun[5]) erhielt ihn durch Zersetzen hochsiedender Anilinöle. Das Methylanthracen wurde ausserdem durch Erhitzen von Methylchinizarin [Nietzki][6]) und verschiedener aus dem Pflanzenreich erhaltener Stoffe und zwar von Emodin oder Chrysophansäure [Liebermann][7]), Abietinsäure (aus Kolophonium) [Ciamician][8]) oder von Chrysarobin: $C_{30}H_{26}O_7$ [Liebermann und Seidler][9]) mit Zinkstaub dargestellt. Die Konstitution[10]) ergiebt

---

[1]) Ber. (1874) **7**, 1185. — [2]) Ibid. (1874) **7**, 1195. — [3]) Ibid. (1877) **10**, 117. — [4]) Ber. (1877) **10**, 1049. — [5]) Vergl. Wachendorff und Zincke, ibid. (1877) **10**, 1485. — [6]) Ibid. (1877) **10**, 2013. — [7]) Ann. (1876) **183**, 163, 169. — [8]) Ber. (1878) **11**, 273. — [9]) Ann. (1882) **212**, 34; Ber. (1878) **11**, 1603. — [10]) Vergl. Hammerschlag, ibid. (1878) **11**, 82; Elbs und Larsen, ibid. (1884) **17**, 2849.

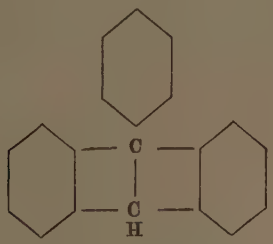
sich aus der Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus Methylchinizarin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]OH\\[5]CH_3\\[3]OH\end{matrix}\right.$, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Hydrotoluchinon: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]OH\\[2]CH_3\\[4]OH\end{matrix}\right.$, und Schwefelsäure gebildet wird (Nietzki).

Das Methylanthracen ist schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 199 bis 200° (nach Wachendorff und Zincke bei 208 bis 210°) schmelzen. Es siedet über 360°. Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden, gegen Alkohol unbeständigen Verbindung, welche grosse Aehnlichkeit mit Anthracenpikrat besitzt.

Wird das Methylanthracen mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht Methylanthrachinon. Durch Oxydation des Methylanthracens in Eisessig mit Chromsäure wird je nach den Bedingungen Anthrachinon oder Anthrachinonkarbonsäure gebildet. Das erstere entsteht bei heftiger Einwirkung; die Anthrachinonkarbonsäure wird am besten durch Oxydation des Methylanthracens auf dem Wasserbade hervorgebracht.

Ein anderer bei 117° schmelzender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{12}$, Methanthren genannt, entsteht nach Oudemans[1]) durch Erhitzen von Podokarpinsäure mit Zinkstaub. Er siedet über 360°, liefert eine bei 117° schmelzende Pikrinsäureverbindung und geht bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure in Methanthrenchinon: $C_{15}H_{10}O_2$, über.

3. Phenylanthracen[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)[1]\\ |\\[2]CH\text{——}[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$ =



entsteht beim Erhitzen von Phenylanthranol oder Coeruleïn mit Zinkstaub. In kleiner Menge wird es auf dieselbe Weise auch aus Diphenylphtalid oder Triphenylmethankarbonsäure erhalten. Es ist in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform leicht löslich und kry-

[1]) Ann. (1873) **170**, 243. — [2]) Ann. (1880) **202**, 61; (1881) **209**, 277.

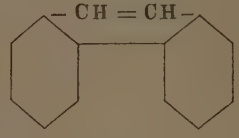
stallisirt daraus beim Erkalten in gelben, bei 152 bis 153° schmelzenden Blättchen. Seine Lösungen fluoresciren blau. Durch Kochen seiner Lösung in Eisessig mit Kaliumdichromat entsteht das bei 208° schmelzende Phenyloxanthranol, welches auch durch Oxydation des Phenylanthranols gebildet wird.

4. Fluoren, Diphenylenmethan: $C_{13}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4[2] \\ | \ [1] \\ C_6H_4[2] \end{matrix} > CH_2$.

Mol.-Gew. = 166; Zusammens. 93,98 Proc. C und 6,02 Proc. H.

Das Fluoren wurde von Berthelot[1]) im Steinkohlentheer entdeckt und von Barbier[2]) genauer untersucht. Es entsteht nach Gräbe[3]) auch beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren, nach Fittig[4]) bei der Destillation von Diphenylenketon über erhitzten Zinkstaub oder nach Gräbe[5]) beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150 bis 160°. Anschütz und G. Schultz[6]) erhielten es bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit gebranntem, wasserfreiem Kalk, Barth und Goldschmiedt[7]) beim Ueberleiten von Ellagsäure: $C_{14}H_6O_8$, über Zinkstaub im Wasserstoffstrome.

Der Kohlenwasserstoff ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 113° schmelzenden Blättchen. Er siedet bei 295°. Mit Pikrinsäure in Aether zusammengebracht liefert er eine bei 80° schmelzende Verbindung. Chromsäure oxydirt ihn zu Diphenylenketon. Salpetersäure liefert ein in Nadeln krystallisirendes Di-*p*-nitrofluoren, welches nach Fittig und Schmitz[8]) bei 199 bis 201°, nach Barbier und Goldschmiedt bei 255 bis 260° schmilzt und bei der Reduktion in ein bei 157° schmelzendes Diamidofluoren[9]) übergeht.

5. Phenanthren: $C_{14}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4[2]CH \\ | \ [1] \ \| \\ C_6H_4[2]CH \end{matrix} =$ 

Mol.-Gew. = 178; Zusammens. 94,38 Proc. C und 5,62 Proc. H.

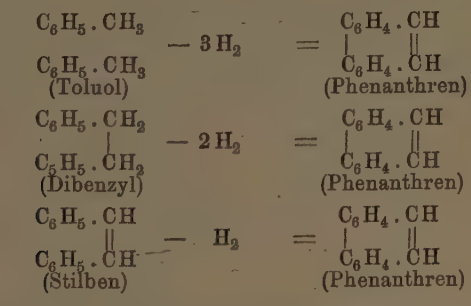
Geschichte. Seit einer Reihe von Jahren, man kann sagen seit dem Beginn der Theerdestillation im Grossen und besonders, seitdem das Anthracen ein gesuchtes Handelsprodukt ist, weiss man, dass in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers neben Anthracen, Chrysen und öligen Produkten feste Substanzen vorkommen, welche sich durch ihren niedrigen Schmelzpunkt und die Leichtigkeit, mit der sie von Lösungsmitteln aufgenommen werden, von Anthracen und Chrysen unterscheiden. Man war gewöhnt, diese Körper schlechthin als Naphtalin zu bezeichnen, trotzdem sie mit dem letzteren Kohlenwasserstoff nur die beiden oben angeführten Eigenschaften gemeinsam hatten. Fritzsche[10]) beobachtete schon im Jahre

---

[1]) Ann. (1867) Suppl. **5**, 371. — [2]) Ann. chim. phys. [5] **7**, 479. — [3]) Ann. (1874) **174**, 194. — [4]) Ber. (1873) **6**, 187. — [5]) Ibid. (1874) **7**, 1625. — [6]) Ann. (1879) **196**, 44. — [7]) Ber. (1878) **11**, 846. — [8]) Ann. (1878) **193**, 140. — [9]) G. Schultz, ibid. (1880) **203**, 99. Vergl. ferner Ber. (1883) **16**, 1081, 1102 und 2347; (1884) **17**, 107. — [10]) J. pr. Ch. (1858) **73**, 286; (1867) **101**, 342.

1858, dass aus einem hochsiedenden Steinkohlentheeröl, welches längere Zeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt war, sich eine beträchtliche Menge eines festen Körpers absetzte, welcher sich bei der genaueren Untersuchung als ein Gemenge verschiedener Substanzen erwies. Es gelang ihm mit Hülfe von Lösungsmitteln, aus diesem Gemenge mehrere Körper, darunter auch Anthracen, zu isoliren, von denen er den einen „leicht als Paraffin" erkannte und daher nicht weiter untersuchte. Neben dem vermeintlichen Paraffin isolirte Fritzsche durch Anwendung von Pikrinsäure aus demselben Material noch einen bei 235° schmelzenden Körper, welcher wohl nichts Anderes als das später von Gräbe und Glaser entdeckte Karbazol war. Auch Anderson[1]) fand neben Anthracen einen anderen Kohlenwasserstoff, den er keiner Untersuchung würdigte, weil er ihn als Naphtalin ansah. Der leicht lösliche Begleiter des Anthracens wurde nun, obwohl er bei dem Erwachen der Alizarinindustrie bald in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Anthracenreinigung gewonnen wurde, längere Zeit nicht beachtet, bis seine Untersuchung im Jahre 1872 gleichzeitig von Fittig und Ostermeyer[2]), Gräbe und Glaser[3]) und Hayduck[4]) in Angriff genommen wurde. Fittig bezeichnete denjenigen Kohlenwasserstoff, der den Hauptbestandtheil der festen, leicht löslichen Antheile des Rohanthracens ausmacht, als Phenanthren, um gleichzeitig an seine Beziehungen zum Diphenyl und an seine Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Seine richtige Zusammensetzung wurde zuerst von Gräbe angegeben.

Das Phenanthren bildet sich beim Zersetzen organischer Substanzen, z. B. der Steinkohlen, durch starke Hitze und findet sich daher im Steinkohlentheer. Verhältnissmässig glatt bildet es sich beim Durchleiten von Dibenzyl oder Stilben durch glühende Röhren unter Freiwerden von Wasserstoff; in weit geringerer Menge wird es erhalten, wenn Toluol derselben Zersetzung unterworfen wird (Gräbe). Die Bildungsweise des Phenanthrens nach den drei letzten Methoden geht aus folgender Zusammenstellung hervor:



Es entsteht auch, wenn Terpentinöl durch starke Hitze zersetzt wird (G. Schultz). Für diese Bildungsweise lässt sich keine Gleichung geben. Das Phenanthren ist wahrscheinlich auch kein primäres Zersetzungsprodukt des Terpentinöls, sondern entsteht aus anderen Kohlenwasserstoffen (z. B. Toluol), welche sich in grosser Menge bei der Reaktion bilden. Es ist wohl

---

[1]) Ann. (1862) **122**, 297 und 298. — [2]) Ibid. (1873) **166**, 361; Ber. (1872) **5**, 933. — [3]) Ann. (1873) **167**, 131; Ber. (1872) **5**, 861, 968. — [4]) Ann. (1873) **167**, 177; Ber. (1873) **6**, 532.

kaum zweifelhaft, dass es sich auch im Holztheer, im Knochenöl und anderen durch trockne Destillation organischer Substanzen erhaltenen Produkten finden wird. Das Phenanthren entsteht ferner neben Spuren eines rothen, nicht näher untersuchten Körpers, welcher auch bei der Destillation von Phenanthrenchinon oder Diphensäure mit Kalk auftritt, wenn man Phenanthrenchinon mit Zinkstaub erhitzt. E. v. Gerichten und H. Schrötter[1]) erhielten es bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub neben Pyrrol, Aminbasen, Ammoniak, Pyridin, Chinolin und Phenanthrenchinolin. Das Phenanthren machte 3 bis 4 Proc. von dem Gewicht des Morphins aus.

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für das Phenanthren bilden die leicht in Ligroïn oder Benzol löslichen Antheile des Rohanthracens, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen werden. Die zwischen 310 bis 340° übergehenden Produkte bestehen der Hauptsache nach aus Phenanthren, und kann aus diesen der Kohlenwasserstoff nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich, wenn auch nicht vollständig rein und frei von Anthracen, Fluoren, Akridin und Karbazol dargestellt werden. Ein gutes Material für Phenanthren ist aus rohem Anthracen bereitetes, rohes Anthrachinon, woraus sich durch Ausziehen mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel leichter reines Phenanthren als aus Rohanthracen erhalten lässt. Beim Arbeiten mit kleinen Mengen kann man den reinen Kohlenwasserstoff leicht erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Rohphenanthren in Alkohol oder Theeröl mit Pikrinsäure versetzt und die ausfallende Phenanthrenpikrinsäure mit Ammoniak zerlegt. In allen diesen Fällen, namentlich in dem letzteren, ist es empfehlenswerth, das Rohmaterial zuerst mit Natronlauge und dann mit Schwefelsäure auszukochen, um hochsiedende Phenole und besonders das immer vorhandene Akridin (dessen pikrinsaures Salz schwer löslich ist) zu entfernen.

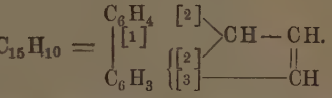
Eigenschaften. Das Phenanthren ist unlöslich in Wasser, ziemlich (in circa 50 Thln. von 95 Proc. bei 13 bis 14°) in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,08 Thle. Phenanthren. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° Phenanthren in allen Verhältnissen. Es krystallisirt in reinem Zustande in weissen, schwach bläulich fluorescirenden Blättchen. Es schmilzt bei 100° und siedet bei 340° (Thermometerfaden ganz im Dampf = 335° des Luftthermometers). Durch Sublimation ist es nur in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Pikrinsäure liefert das Phenanthren in Alkohol oder Benzol eine goldgelbe, bei 145° schmelzende Verbindung: $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3.OH$, welche gegen Alkohol ziemlich beständig ist; dieselbe erfordert bei 50° 36 bis 38 Thle. 95-procentigen Alkohols zu ihrer Lösung. Wird das Phenanthren mit Oxydationsmitteln behandelt, so geht es zunächst in das sogenannte Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure (Diorthodiphenyldikarbonsäure) über. Schwefelsäure verwandelt das Phenanthren in Sulfosäuren. Mit Salpetersäure werden Nitroprodukte[2]) erzeugt. Von Natriumamalgam wird das Phenanthren in alkoholischer Lösung nicht verändert, koncentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt bei circa 220° auf dasselbe ein und liefert wesentlich

---

[1]) Ann. (1882) **210**, 396; vergl. Ber. (1882) **15**, 1484, 2179. — [2]) G. A. Schmidt, Ber. (1879) **12**, 1153.

ein Tetrahydrür: $C_{14}H_{14}$ (Siedepunkt 300 bis 310°). Seine Dampfdichte wurde 6,29 (Gräbe) gefunden; die Berechnung verlangt 6,17.

Anwendung. Die Anwendung des Phenanthrens in der Technik ist augenblicklich noch eine sehr beschränkte. Die Hauptmenge des als Abfall bei der Anthracenreinigung gewonnenen Kohlenwasserstoffs dient zum Russbrennen. Man hat auch versucht, das Phenanthren an Stelle von Oelbädern für Kali- oder Natronschmelzen, zum Erhitzen von Autoklaven, zur Sublimation von Phtalsäureanhydrid etc. anzuwenden, jedoch vermag der Kohlenwasserstoff wegen seines immerhin noch beträchtlichen Sublimationsvermögens nicht überall das Oel zu ersetzen. Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, dass ein möglichst gereinigtes Phenanthren sich vorzüglich dazu eignet, Abgüsse von Formen, welche eine Temperatur von circa 120° ertragen können, zu machen. In allen solchen Fällen kann das Phenanthren den Schwefel vortheilhaft ersetzen. Um zu verhindern, dass der Kohlenwasserstoff beim Erkalten zu grösseren Krystallen erstarrt und dadurch leicht spröde und zerbrechlich wird, ist es empfehlenswerth, ihm, während er noch flüssig ist, einen feinpulverigen Körper, am besten gebrannten Gyps, zuzumengen.

6. Fluoranthen, Idryl: $C_{15}H_{10} =$ 

Mol.-Gew. = 190; Zusammens. 94,74 Proc. C und 5,26 Proc. H.

Der Kohlenwasserstoff wurde gleichzeitig von Fittig und Gebhard[1]) im Steinkohlentheer und von Goldschmiedt[2]) im Stupp entdeckt.

Im Steinkohlentheer findet sich das Fluoranthen in den höher als Anthracen siedenden, in Benzol leicht löslichen Antheilen, und zwar gewöhnlich im Verein mit Pyren. Es lässt sich aus dem Rohprodukt isoliren, wenn man dasselbe bei vermindertem Luftdruck destillirt und das bei 60 mm Ba. und 250° Uebergehende besonders auffängt. Das Destillat enthält dann neben Fluoranthen noch besonders Pyren. Um diese Kohlenwasserstoffe zu trennen, behandelt man das Gemenge derselben in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure, trennt die sich abscheidenden Pikrinsäureverbindungen durch wiederholte Krystallisation und setzt daraus die Kohlenwasserstoffe mit Ammoniak in Freiheit.

Das Fluoranthen ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt in dünnen Nadeln oder grossen monoklinen Tafeln, welche bei 109° schmelzen. Es siedet bei 250 bis 251° unter einem Druck von 60 mm und bei 217° unter einem Druck von 30 mm Quecksilber. Mit Pikrinsäure verbindet es sich in Alkohol zu einer bei 182 bis 183° schmelzenden, beständigen Pikrinsäureverbindung: $C_{15}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Diphenylenketonkarbonsäure: , über, welche bei 191 bis 192° schmilzt und beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren, beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon und beim Schmelzen mit Aetzkali Isodiphensäure liefert.

---

[1]) Ann. (1878) **193**, 142; vergl. ibid. (1880) **200**, 1; Ber. (1877) **10**, 2143. — [2]) Ibid. (1877) **10**, 2022.

7. Acenaphten, Naphtylenäthylen[1]): $C_{12}H_{10} = C_{10}H_6 \begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases}$.

Mol.-Gew. 154. — Zusammens. 93,5 Proc. C und 6,4 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Berthelot im Steinkohlentheer entdeckt. Zu seiner Darstellung krystallisirt man die zwischen 265 bis 275° übergehenden Antheile des Steinkohlentheers wiederholt aus Alkohol um. Er ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen, bei 95° schmelzenden Nadeln. Sein Siedepunkt (Thermometerfaden im Dampf) liegt bei 277,5°. Beim Leiten seiner Dämpfe über erhitztes Bleioxyd verliert er zwei Atome Wasserstoff und geht in Acenaphtylen: $C_{10}H_6 \begin{cases} CH \\ \| \\ CH \end{cases}$, über. Chromsäure verwandelt ihn in eine Naphtalindikarbonsäure, die Naphtalsäure: $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. Letztere wird bei 140 bis 150°, ohne zu schmelzen, in Wasser und ihr Anhydrid (Schmelzp. 266°) zerlegt.

8. Pseudophenanthren: $C_{16}H_{12}$.

Mol.-Gew. = 204; Zusammens. 94,12 Proc. C und 5,88 Proc. H.

Das Pseudophenanthren wurde von Zeidler[2]) aus Rohanthracen isolirt. Der Kohlenwasserstoff krystallisirt in grossen, glänzenden, bei 115° schmelzenden Blättern. Er vereinigt sich mit Pikrinsäure schon, wenn man die kalt gesättigten alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten zusammengiesst, zu einer bei 147° schmelzenden Verbindung, welche hellrothe Nadeln bildet. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht er in ein bei 170° schmelzendes Chinon über.

Um das Pseudophenanthren zu isoliren, behandelte Zeidler 400 g Rohanthracen zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann nach dem Entfernen des Akridins mit 1½ kg Essigäther. Durch letzteren wurden 235 g Kohlenwasserstoffe etc. ausgezogen, welche nach dem Abdestilliren des Essigäthers zurückblieben. Dieser Rückstand wurde zunächst mit Alkohol von 40° behandelt, wobei Phenanthren, ein bei 112 bis 113° schmelzender Kohlenwasserstoff (Fluoren?) und etwas Karbazol in Lösung ging. Das nach dem Ausziehen mit Alkohol zurückbleibende Produkt erwärmte Zeidler darauf mit Benzol, liess erkalten und filtrirte. Die Lösung enthielt Fluoren und Phenanthren. Der Rückstand wurde mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge heissen Benzols behandelt, von zurückbleibendem Karbazol abfiltrirt und die Lösung mit Pikrinsäure in Benzol gelöst successive versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst die Pikrinsäureverbindung des Pseudophenanthrens aus. In einem englischen Rohanthracen fand Zeidler noch einen bei 189 bis 195° schmelzenden Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, den er Synanthren nennt. Derselbe ist wohl mit Methylanthracen identisch.

---

[1]) Berthelot, Zeitsch. (1867) N. F. 3, 714; Ann. (1873) **166**, 135; Behr und van Dorp, Ann. (1874) **172**, 264. — [2]) Ann. (1878) **191**, 295.

9. Pyren: $C_{16}H_{10}$.

Mol.-Gew. 202. — Zusammens. 95,05 Proc. C und 4,95 Proc. H.

Das Pyren wurde zuerst von Gräbe[1]) aus denjenigen Theilen des Steinkohlentheers isolirt, welche bei der Destillation des letzteren bis auf Koks erhalten werden. Diese Antheile enthalten besonders Pyren, Fluoranthen, Phenylnaphtylkarbazol und Chrysen. Beim Behandeln eines an diesen Substanzen reichen Rohmaterials mit Schwefelkohlenstoff konnte Gräbe das Pyren ausziehen. Er reinigte es durch Darstellung und Zersetzung der charakteristischen Pikrinsäureverbindung.

Der Kohlenwasserstoff ist wenig in kaltem Alkohol, besser in kochendem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt in monoklinen, bei 149° schmelzenden Tafeln. Er siedet unzersetzt über 360°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle., bei Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. Pyren. Mit Pikrinsäure vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zu einer rothen, bei 222° schmelzenden Verbindung: $C_{16}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche gegen Alkohol beständig ist. Salpetersäure erzeugt Nitropyren (Schmelzpunkt 150°), Dinitropyren und Tetranitropyren. Durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure wird Pyrochinon: $C_{16}H_8O_2$, gebildet.

10. Reten[2]): $C_{18}H_{18}$.

Mol.-Gew. 234. — Zusammens. 92,3 Proc. C und 7,7 Proc. H.

Dieser Kohlenwasserstoff ist zwar im Steinkohlentheer bisher noch nicht gefunden worden, jedoch ist sein Vorhandensein in demselben wahrscheinlich, und ist er daher hier kurz zu besprechen. Er findet sich in den hochsiedenden Antheilen des Holztheers und ist auch in Erdharzen von Kiefern- oder Fichtenholz entdeckt worden.

Das Reten ist leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, heissem Alkohol und Eisessig löslich und bildet grosse, bei 98,5° schmelzende Blättchen. Es siedet bei 390°. Mit Pikrinsäure liefert es in Alkohol eine bei 123 bis 124° schmelzende Verbindung. Durch Chromsäure wird es der Hauptsache nach in Retenchinon: $C_{16}H_{16}=(CO)_2$, umgewandelt, welches aus Alkohol in langen, orangegelben, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

11. Chrysen: $C_{18}H_{12}$.

Mol.-Gew. 228. — Zusammens. 94,7 Proc. C und 5,3 Proc. H.

Das Chrysen entsteht bei der Einwirkung starker Hitze auf verschiedene organische Verbindungen und findet sich daher im Steinkohlentheer, im Holztheer, in Theeren aus Fetten, Oelen, Bernstein etc. Es wurde besonders von Liebermann[3]) ausführlich untersucht. Gräbe und Bungener[4]) erhielten

---

[1]) Ann. (1871) **158**, 285; vergl. Hintz, Inaugural-Dissertation. Strassburg 1878; Ber. (1877) **10**, 2143; Goldschmiedt, ibid. (1877) **10**, 2027; (1883) **16**, 1238, 1500. — [2]) Vergl. besonders Ekstrand, Ann. (1877) **185**, 75; Ber. **17**, 453, 692, **18**, 81. — [3]) Ann. (1871) **158**, 299. — [4]) Ber. (1879) **12**, 1078; vergl. Bamberger und Kranzfeld, Ber. (1885) **18**, 1931; Ann. (1885) **229**, 102.

es beim Durchleiten von Phenylnaphthyläthan: $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$, durch glühende Röhren und trugen so zur Aufklärung der Konstitution des Kohlenwasserstoffs bei (s. S. 147). Der Name des letzteren rührt von der goldgelben Farbe her, welche dem unreinen Körper hartnäckig anhaftet und welche durch Umkrystallisiren desselben nicht zu entfernen ist. Durch Schmelzen mit Aetzkali gereinigt ist der Kohlenwasserstoff weiss. Das Chrysen ist wenig in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig, leichter in heissem Benzol oder Eisessig löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 0,097, bei 78° 0,17 Thle. Chrysen; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 0,24, bei 100° 5,39 Thle. Chrysen. Es krystallisirt in rhombischen, bei 250° schmelzenden Blättchen. Es siedet bei 436°. Mit Pikrinsäure liefert es eine gegen Alkohol unbeständige Pikrinsäureverbindung. Bei der Oxydation geht es mit Chromsäure in Chrysochinon: $C_{18}H_{10}O_2$, über, welches in gelbrothen, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisirt und dadurch charakterisirt ist, dass es sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst.

12. Picen: $C_{22}H_{14}$.

Mol.-Gew. = 278; Zusammens. 94,96 Proc. C und 5,04 Proc. H.

Das Picen ist im Steinkohlentheer, ebenso wie das Reten, bisher mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden, aber seine Bildungsweise spricht dafür, dass es in den am höchsten siedenden Antheilen desselben enthalten sein wird. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von Rasenack[1]) aus dem Steinkohlentheer isolirten Parachrysen (Schmelzpunkt 310 bis 320°). G. Schultz[2]) erhielt den Körper beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren und nannte ihn Benzerythren. Der Kohlenwasserstoff wurde von O. Burg[3]) aus den letzten Antheilen des Braunkohlentheers gewonnen, welche bei der Destillation des letzteren behufs Paraffingewinnung erhalten werden. Gräbe und Walter[4]) isolirten ihn aus Rückständen der Rektifikation kalifornischen Petroleums.

Das Picen ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Am besten wird es von Steinkohlentheerkumol aufgenommen, woraus es sich beim Erkalten in Blättern abscheidet. Es schmilzt bei 337 bis 339° (korrigirt 345°) und siedet bei 518 bis 520°, so dass es von allen bekannten Kohlenwasserstoffen den höchsten Schmelzpunkt und Siedepunkt besitzt. Wird es in Chloroform suspendirt und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so entsteht ein charakteristisches Dibromprodukt: $C_{22}H_{12}Br_2$, welches aus Xylol in feinen, bei 295° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich das Picen mit grüner Farbe.

---

[1]) Ber. (1873) **6**, 1401. — [2]) Ibid. (1878) **11**, 95; Ann. (1880) **203**, 134; der Verfasser hat das von ihm aus Benzol erhaltene Benzerythren genauer untersucht und kann die schon von Burg vermuthete Identität des Kohlenwasserstoffs mit Picen bestätigen. — [3]) Ber. (1880) **13**, 1834. — [4]) Ber. (1881) **14**, 175.

Neuntes Kapitel.

Halogenderivate. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Halogenderivate. — Specielle Beschreibung der Halogenderivate.

2. Halogenderivate.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Halogenderivate.

a) Bildung der Halogenderivate.

1. Aus Kohlenwasserstoffen. Es ist im vorigen Kapitel erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe je nach den Bedingungen entweder Additionsprodukte oder besonders leicht in Gegenwart von Halogenüberträgern Substitutionsprodukte entstehen, und ferner, dass bei der Bildung der letzteren die Substitution entweder in dem Benzolrest oder in der Seitenkette erfolgen kann. Es ist auch schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass Jod nur in Gegenwart von Substanzen substituirend wirkt, welche die freiwerdende Jodwasserstoffsäure entweder zerstören oder fortnehmen, also von Jodsäure oder Quecksilberoxyd. Basen, welche sich mit Jodwasserstoffsäure verbinden, z. B. Anilin, liefern daher schon mit Jod allein Substitutionsprodukte. Die Einwirkung des Fluors auf aromatische Kohlenwasserstoffe ist aus nahe liegenden Gründen noch nicht studirt, man hat jedoch ein Fluorbenzol aus Benzol auf Umwegen[1]) erhalten können.

Chlor wird am einfachsten aus Braunstein und Salzsäure dargestellt. Jod und Brom sind käuflich zu haben.

Brom ist eine dunkelrothe, bei 63° siedende Flüssigkeit, welche bei — 7° zu braunen, glänzenden Blättchen erstarrt. Sein specifisches Gewicht ist 2,99 bei 15° und 3,18 bei 0°. Es ist in 33 Thln. Wasser von 15° löslich. Leichter wird es von Eisessig, Schwefelkohlenstoff oder Aether gelöst. Das käufliche Brom ist meistens rein. Es kann durch Einwirkung von titrirter

[1]) Schmitt und Gehren, J. pr. Ch. (1870) N. F. **1**, 394; Paternò und Oliveri, Ber. (1884) **17**, Ref. 109.

Jodkaliumlösung und Bestimmen des ausgeschiedenen Jods mittelst schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden.

Jod bildet in reinem Zustande schwarzgraue, glänzende Krystalle, die bei 114° schmelzen. In der Farbentechnik wird es wenig angewendet. Zur Prüfung wird es verflüchtigt, wobei nichtflüchtige Verunreinigungen (z. B. öfters Graphit) zurückbleiben. Eine genauere Bestimmung des Jods geschieht durch Titriren mit arseniger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium. Zur Regenerirung von Jodrückständen schmilzt man letztere in einem eisernen Tiegel, löst die Schmelze in Wasser und fällt das Jod mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Salzsäure. Im ersteren Falle wird mit Dampf destillirt, im letzteren abfiltrirt.

Der Eintritt der Halogene bei der Substitution erfolgt schrittweise, so dass man es meist in der Gewalt hat, beliebig viele Wasserstoffatome durch Halogenatome zu ersetzen. Durch die Gewichtszunahme des Ausgangsmaterials ist der Gang des Processes leicht zu verfolgen.

2. Aus Hydroxylderivaten. Lässt man Phosphorchlorid oder Phosphorbromid auf Phenole einwirken, so wird die Hydroxylgruppe durch Chlor resp. Brom ersetzt:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_2(NO_2)_3Cl.$$

Die Einwirkung des Phosphorchlorids und Phosphorbromids auf Phenole pflegt meistens nicht sehr glatt zu sein, weil ein grosser Theil der letzteren in Phosphorsäureäther übergeht.

Man hat bisher nur in solchen Phenolen die Hydroxylgruppe durch Chlor oder Brom ersetzen können, bei denen sich nicht mehr wie eine Hydroxylgruppe an demselben Benzolkern befindet. Man konnte nicht Dichlorbenzol aus Dioxybenzol (Brenzkatechin, Resorcin oder Hydrochinon) darstellen, dagegen liefert γ-Diphenol: $\begin{matrix} C_6H_4[4]OH \\ [1] \\ C_6H_4[4]OH \end{matrix}$, mit Phosphorchlorid Diparachlordiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[4]Cl \\ [1] \\ C_6H_4[4]Cl \end{matrix}$.

Mit Jodphosphor konnten aus Phenolen bisher noch keine Jodsubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Ob Phosphorpentafluorid: PFl_5 mit Phenolen Fluorprodukte liefert, ist noch nicht festgestellt.

Die aromatischen Alkohole gehen in analoger Weise, wie die Alkohole der Fettreihe, mit Phosphorchlorid in Halogenderivate von fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen über, bei denen sich das Halogenatom in der Seitenkette befindet:

$$\underset{\text{(Aethylalkohol)}}{CH_3.CH_2OH} + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \underset{\text{(Chloräthyl)}}{CH_3.CH_2Cl},$$

$$\underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2OH} + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \underset{\text{(Benzylchlorid)}}{C_6H_5.CH_2Cl}.$$

Die aromatischen Aldehyde und aromatischen Säuren verhalten sich gegen Phosphorchlorid in derselben Weise wie die ent-

sprechenden Verbindungen der Fettreihe und liefern Dichlor- und Trichlorsubstitutionsprodukte fett-aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche die Halogenatome in der Seitenkette haben:

$$\underset{\text{(Aldehyd)}}{CH_3.COH} + PCl_5 = POCl_3 + \underset{\text{(Aethylidenchlorid)}}{CH_3.CHCl_2},$$

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + PCl_5 = POCl_3 + \underset{\text{(Benzalchlorid)}}{C_6H_5.CHCl_2},$$

$$\underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3.CO_2H} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + HCl + \underset{\text{(Methylchloroform)}}{CH_3.CCl_3},$$

$$\underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + HCl + \underset{\text{(Benzotrichlorid)}}{C_6H_5.CCl_3}.$$

Das Verhalten der Aldehyde und Säuren gegen Fünffachchlorphosphor findet man ganz analog demjenigen der Alkohole, wenn man sich erinnert, dass die Aldehyde als Anhydride von zweiatomigen, die Säuren als Anhydride von dreiatomigen Alkoholen aufgefasst werden können, deren Hydroxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind:

Benzaldehyd: $C_6H_5.COH = C_6H_5.CH(OH)_2 - H_2O$,
Benzoësäure: $C_6H_5.CO.OH = C_6H_5.C(OH)_3 - H_2O$.

Das aus Flussspath (100 Thle.), Kaliumdichromat (60 Thle.) und rauchender Schwefelsäure (180 Thle.) gebildete Chromhyperfluorid wirkte nach Jackson und Hartshorn[1]) substituirend auf Benzoësäure und lieferte Difluorbenzoësäure.

3. Aus primären Aminen resp. den daraus erhaltenen Diazoverbindungen. Die primären aromatischen Amidoverbindungen, deren NH_2-Gruppen mit dem Kern direkt verbunden sind, können mit Hülfe der aus ihnen darstellbaren Diazoverbindungen leicht in Halogensubstitutionsprodukte verwandelt werden.

Nach dieser Reaktion sind am leichtesten die Jodverbindungen zu erhalten, welche schon beim Behandeln eines Salzes der Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure entstehen:

$$\underset{\text{(Salpeters. Diazobenzol)}}{C_6H_5.N=N.NO_3} + JH = N_2 + HNO_3 + \underset{\text{(Jodbenzol)}}{C_6H_5J}.$$

Bei der Ausführung der Reaktion wendet man einfacher an Stelle der Jodwasserstoffsäure Jodkalium[2]) an, welches man in Lösung auf die stark saure Lösung der Diazoverbindung einwirken lässt.

Jedoch auch die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte lassen sich auf ziemlich einfache Weise aus den Diazoverbindungen erhalten.

---

[1]) Ber. (1885) 18, 1993. — [2]) Vergl. z. B. Ber. (1886) 19, 135.

Schon beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure [1]) gehen die Diazoverbindungen in die entsprechenden Halogenderivate über. Daneben entstehen Phenole.

S. M. Losanitsch [2]) stellte die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Salpetersäure auf die salzsauren, bromwasserstoffsauren oder jodwasserstoffsauren Salze der Amine dar.

Die beste Methode zur Ueberführung von Aminen resp. Diazoverbindungen in die entsprechenden Halogenderivate scheint die von T. Sandmeyer [3]) angegebene zu sein, welcher Kupferchlorür, resp. Kupferbromür auf die Diazoverbindungen einwirken lässt.

Sandmeyer empfiehlt zur Darstellung des hierzu nöthigen 10procentigen Kupferchlorürs folgende Vorschrift:

25 Thle. krystallisirter Kupfervitriol und
12 Thle. wasserfreies Kochsalz werden mit
50 Thln. Wasser erhitzt, bis Alles umgesetzt ist; dann werden
100 Thle. koncentrirte Salzsäure und
13 Thle. Kupferspähne

zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange gekocht, bis Entfärbung der Lösung eingetreten ist. Nun setzt man noch soviel koncentrirte Salzsäure zu, dass Alles zusammen 203,6 Gewichtstheile ausmacht. Da von dem zugesetzten Kupfer nur 6,4 Theile in Lösung gehen, also 6,6 Theile unangegriffen bleiben, so hat man im Ganzen 197 Theile einer Lösung, die 19,7 Theile einer Lösung, d. i. $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

Um z. B. Anilin in Chlorbenzol umzuwandeln, verfährt man nach Sandmeyer in folgender Weise. Man erhitzt 150 g einer 10procentigen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure fast bis zum Kochen am Rückflusskühler und lässt unter starkem Umschütteln eine Lösung von Diazobenzolchlorid aus 30 g Anilin zufliessen. Jeder Tropfen erzeugt beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwickelung und Abgabe von Oel zersetzt. Aus letzterem wurden nach der Destillation mit Wasserdampf, Trocknen und Fraktioniren 26 g reines Chlorbenzol erhalten.

Für die Darstellung des *m*-Chlornitrobenzols giebt Sandmeyer folgende Vorschrift:

4 g *m*-Nitroanilin,
7 g koncentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1,17),
100 g Wasser,
20 g Kupferchlorürlösung von 10 Proc.

wurden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von

2,5 g Natriumnitrit in
20 g Wasser

---

[1]) Gasiorowski und Wayss, Ber. (1885) **18**, 337, 1936. — [2]) Ber. (1885) **18**, 39. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1633, 2650.

aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Aus dem ausgeschiedenen braunen Oel wurden 4 g *m*-Chlornitrobenzol isolirt.

Auf dieselbe Weise konnten Amidobenzoësäure in Chlorbenzoësäure, *p*-Toluidin in *p*-Chlortoluol, *o*-Toluidin in *o*-Chlortoluol, *o*-Amidophenol in *o*-Chlorphenol (die Ausbeute bei den genannten *o*-Verbindungen war schlecht), *p*-Phenylendiamin und *m*-Phenylendiamin in *p*-Dichlorbenzol beziehungsweise in *m*-Dichlorbenzol übergeführt werden.

Die Bromverbindungen werden auf ganz analoge Art erhalten. Für die Darstellung von Brombenzol wird von Sandmeyer folgende Vorschrift angegeben:

12,5 g krystallisirter Kupfervitriol ($^1/_2$ Mol. in Decigrammen),
36 g Bromkalium (3 Mol.),
80 g Wasser,
11 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8 (1 Mol.) und
20 g Kupferspähne

werden in einem Kölbchen mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf

9,3 g Anilin (1 Mol.) zugesetzt, wieder bis fast zum Kochen erhitzt und unter Umschütteln

7 g Natriumnitrit (1 Mol.) in
40 g Wasser gelöst

einfliessen gelassen. Nachher wurde destillirt, das Produkt mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, getrocknet und fraktionirt. Die Ausbeute betrug 9 g.

Dieselbe Methode gestattet es auch, die Amidogruppe durch die Cyangruppe zu ersetzen und ermöglicht es so, aus den Aminen die Nitrile mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen.

Von älteren umständlicheren Methoden, die Amidogruppe durch Halogenatome zu ersetzen, seien hier noch folgende angeführt. Die Bromverbindungen entstehen aus den Perbromiden der Diazoverbindungen beim Erhitzen derselben mit 10 Thln. Soda oder meist glatter beim Kochen mit absolutem Alkohol:

$$\underset{\text{(Diazobenzolperbromid)}}{C_6H_5 . N_2 . Br_3} = \underset{\text{(Brombenzol)}}{C_6H_5Br} + Br_2 + N_2.$$

Das frei werdende Brom wird von dem kohlensauren Natron oder dem Alkohol aufgenommen; hat man Alkohol angewendet, so kocht man das Perbromid mit demselben bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung, setzt Wasser hinzu und fällt das gebildete Bromsubstitutionsprodukt aus. Dasselbe kann dann noch event. durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Oefters kann man sich zur Darstellung von Bromverbindungen aus den Diazoverbindungen auch mit Vortheil folgender Methode [1]) bedienen. Die Base wird mit Eisessig übergossen und mit salpetriger Säure behandelt, bis sich Alles gelöst hat. Dann wird koncentrirte Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung gekocht. Zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten erhitzt man die Platindoppelsalze von salzsauren Diazoverbindungen mit trockner Soda:

[1]) Ber. (1875) 8, 1428.

$$[C_6H_5.N=N.Cl]_2.PtCl_4 = PtCl_4 + 2N_2 + 2C_6H_5Cl.$$
(Platindoppelsalz des Diazobenzolchlorids) (Chlorbenzol)

Man kann die Halogenderivate auch durch Erhitzen von Diazoamidoverbindungen mit koncentrirten Säuren darstellen:

$$C_6H_5.N=N.NH.C_6H_5 + 2HCl = C_6H_5Cl + N_2 + C_6H_5NH_2.HCl.$$
(Diazoamidobenzol) (Chlorbenzol) (Salzsaures Anilin)

Auf diese Weise hat man aus *m*-Diazo-amidobenzoësäure Fluorbenzoësäure gewinnen können.

b) Verhalten der Halogenderivate.

Durch den Eintritt von Halogenatomen in aromatische Kohlenwasserstoffe wird der Siedepunkt erhöht und zwar öfters für den Eintritt je eines Chlor-, Brom- oder Jodatoms um eine bestimmte Differenz. Dieselbe beträgt bei den Derivaten des Benzols und Toluols für Chlor circa 30°, für Brom circa 60°. Es muss auch hervorgehoben werden, dass die Jodverbindungen höher sieden und höher schmelzen, als die entsprechenden Bromverbindungen und letztere höher als die entsprechenden Chlorverbindungen. Diese Regelmässigkeiten lassen sich aus folgender Tabelle erkennen, in der die Siedepunkte der bis jetzt bekannten Chlor-, Brom- und Jodderivate des Benzols aufgeführt sind.

	Chlorderivate				Bromderivate				Jodderivate		
C_6H_6 . . .		81°	—	—		—	—	—		—	—
C_6H_5 . . .	Cl	133°	—	—	Br	154°	—	—	J	185°	—
C_6H_4 . . .	Cl_2	179°	172°	173°	Br_2	224°	219°	219°	J_2	277°	285°
C_6H_3 . . .	Cl_3	213°	208°	218°	Br_3	276°	278°	—	J_3	—	—
C_6H_2 . . .	Cl_4	246°	246°	254°	Br_4	329°	—	—	J_4	—	—
C_6H	Cl_5	276°	—	—	Br_5	—	—	—	J_5	—	—
C_6	Cl_6	332°	—	—	Br_6	—	—	—	J_6	—	—

Die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind brennbar; ihre Flammen besitzen einen grünen Saum.

Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch eine grössere Reaktionsfähigkeit unterscheiden, muss gerade das Umgekehrte von den Halogenderivaten der beiden Körperklassen angeführt werden. Schon bei längerem Erhitzen mit Wasser, noch leichter bei Gegenwart von Alkalien, lassen sich die Halogenderivate der Fettreihe in Alkohole überführen:

Methylchlorid: $CH_3Cl + H_2O = HCl + CH_3.OH$ (Methylalkohol).

Bei der Einwirkung von Kaliumacetat gehen sie in Essigäther über, durch Schwefelalkalien werden sie in Merkaptane und Sulfide verwandelt. In ganz analoger Weise reagiren mit den genannten Substanzen diejenigen Halogenderivate der fett-aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die Halogenatome in der Seitenkette besitzen, z. B. Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Benzotrichlorid. Dagegen verhalten sich aromatische Halogenderivate, deren Halogene mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns verbunden sind, gegen die genannten Reagentien ziemlich indifferent. Kalihydrat wirkt bei einigen vollständig halogenisirten Derivaten, z. B. Perchlorbenzol oder Perchlordiphenyl, erst bei höherer Temperatur ein und liefert nach A. Weber und N. Wolff[1]) die vollständig halogenisirten Phenole. Leichter können die Halogenatome durch Kalium oder Natrium entfernt werden, wobei die freiwerdenden Kohlenwasserstoffradikale sich im *status nascendi* vereinigen:

$$2\,C_6H_5Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C_6H_5.C_6H_5,$$
$$C_6H_5Cl + CH_3Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C_6H_5.CH_3.$$

Cyankalium wirkt erst bei hoher Temperatur auf aromatische Halogenderivate unter Bildung von Nitrilen[2]) ein.

Sind jedoch in den aromatischen Substanzen ausser den Halogenatomen noch andere mit dem Kern verbundene Gruppen, z. B. Nitrogruppen oder Hydroxylgruppen, vorhanden, so werden die Halogenatome leichter entfernt und durch andere Gruppen ersetzt:

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\Cl\end{cases} + NH_3 = HCl + C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\NH_2\end{cases},$$
$$C_6H_4(OH)J + KOH = JK + C_6H_4(OH)_2.$$

B. Specielle Beschreibung der Halogenderivate.

Die Anzahl der im Grossen dargestellten und verwendeten Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist ziemlich beschränkt. Eine wesentliche Rolle spielen nur diejenigen Chlorderivate des Toluols, welche die Chloratome in der Seitenkette enthalten und das Naphtalintetrachlorid.

a) Halogenderivate des Benzols.

Die Siedepunkte der bis jetzt bekannten Chlor-, Brom- und Jodbenzole sind bereits S. 224 angegeben.

[1]) Ber. (1885) **18**, 335. — [2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 746.

Das Brombenzol: C_6H_5Br, wird am geeignetsten aus Benzol und der berechneten Menge Brom unter Zusatz von 1 bis 2 Proc. Jod dargestellt [1]).

b) Chlor- und Bromderivate des Toluols.

Gemäss den Untersuchungen von Beilstein [2]) war die Annahme allgemein verbreitet, dass bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf kalt gehaltenes Toluol das Halogen in den Benzolrest tritt und zunächst Chlortoluol (Gemenge von *o*- und *p*-Chlortoluol): $C_6H_4Cl.CH_3$, dann Dichlortoluol: $C_6H_3Cl_2.CH_3$, resp. Bromtoluol etc. bildet, dass dagegen in der Hitze die Seitenkette chlorirt oder bromirt wird, und Benzylchlorid: $C_6H_5.CH_2Cl$, Benzalchlorid: $C_6H_5.CHCl_2$, und Benzotrichlorid: $C_6H_5.CCl_3$, resp. die analogen Bromverbindungen entstehen. Ferner war bekannt, dass bei Gegenwart von Chlorüberträgern oder Bromüberträgern namentlich von Jod unter allen Umständen nur im Benzolrest chlorirte oder bromirte Verbindungen erhalten werden. Neuerdings hat J. Schramm [3]) gefunden, dass nicht allein die Wärme, sondern wesentlich das Licht den Verlauf der Reaktion beeinflusst. In zerstreutem Tageslichte oder bei völligem Abschluss des Lichtes oder bei Gegenwart von Jod erfolgt stets die Bildung der beiden Chlortoluole oder Bromtoluole, während in direktem Sonnenlichte (bei Abwesenheit von Jod) Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid (resp. Benzylbromid etc.) erhalten werden.

1. Benzylchlorid, Chlorbenzyl: $C_6H_5.CH_2Cl$ =

Mol.-Gew. 126,5. — 28 Proc. Chlor.

Das Benzylchlorid entsteht nach Cannizzaro [4]) bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol und bei der Behandlung von belichtetem oder siedendem Toluol mit Chlor. Nur letztere Methode kommt bei der Darstellung zur Anwendung.

Darstellung: Chlor wird so lange in belichtetes oder siedendes Toluol eingeleitet, bis letzteres so viel zugenommen hat, als die Theorie verlangt (37,5 Proc.). Das Toluol befindet sich gewöhnlich in Glasballons, welche im

---

[1]) Vergl. Schramm, Ber. (1885) **18**, 607. — [2]) Ann. (1866) **139**, 331. — [3]) Ber. (1884) **17**, 2922; (1885) **18**, 350, 606, 1272. — [4]) Ann. (1853) **88**, 129; (1855) **96**, 246; Beilstein und Geitner, ibid. (1866) **139**, 331.

Chlorcalciumbade erhitzt werden. Man kondensirt die Dämpfe durch eine Kühlschlange und leitet die entweichende Salzsäure in Wasser. Das Reaktionsprodukt wird schliesslich mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und durch Rektifikation von unverändertem Toluol und höher siedenden chlorreicheren Produkten getrennt.

Das Benzylchlorid bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,11 specif. Gewicht (= 15° B.), welche bei circa 179° siedet. Sein Geruch ist stechend, seine Dämpfe reizen die Schleimhäute auf das Empfindlichste. Beim Erwärmen mit der 20- bis 25-fachen Menge Wasser auf 100 bis 110° oder bei etwa 24-stündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler geht es beinahe vollkommen (76 Proc. der theoretischen Ausbeute) in Salzsäure und Benzylalkohol über [Niederist][1]); es findet mithin gerade die umgekehrte Reaktion als bei der Bildung von Benzylchlorid aus Benzylalkohol und Salzsäure statt. Schneller erfolgt die Umwandlung des Benzylchlorids in Benzylalkohol nach Meunier[2]) beim Kochen mit der berechneten Menge Kaliumkarbonat und 8 bis 10 Thln. Wasser. Wird das Benzylchlorid hingegen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 190° erhitzt, so entstehen Chloride des Benzyltoluols und kohlenstoffreicherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation wesentlich in Benzyltoluol und Anthracen übergehen [Limpricht[3]), van Dorp[4]) Weber und Zincke[5])]. Oxydationsmittel führen das Benzylchlorid zunächst in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über. Rauchende Salpetersäure erzeugt die drei isomeren Nitrobenzylchloride. Wird das Benzylchlorid in der Kälte oder bei Anwesenheit von Jod mit Chlor behandelt, so werden Wasserstoffatome der Phenylgruppe substituirt, in der Wärme oder in direktem Sonnenlicht bilden sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Beim Erwärmen von Benzylchlorid mit wenig Kupfer entsteht nach Onufrowicz[6]) Dibenzyl, mit viel Kupfer und in Gegenwart von Luft bildet sich ein fester harzartiger Kohlenwasserstoff. Cyankalium verwandelt das Benzylchlorid beim Kochen in alkoholischer Lösung in Benzylcyanid: $C_6H_5.CH_2.CN$.

Von den übrigen zahlreichen Zersetzungen, welche das Benzylchlorid zeigt, seien hier noch folgende angeführt. Alkoholische Kalilauge liefert Benzyläthyläther: $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$, essigsaures Kali Benzylessigsäureäther: $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O$. Lässt man alkoholisches Ammoniak auf Benzylchlorid einwirken, so werden gleichzeitig Benzylamin: $C_6H_5.CH_2.NH_2$, Dibenzylamin: $(C_6H_5.CH_2)_2NH$, und Tribenzylamin: $(C_6H_5.CH_2)_3N$, gebildet und zwar letzteres als Hauptprodukt [Cannizzaro[7])]; mit Anilin entsteht Benzylanilin: $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$.

---

[1]) Ann. (1879) **196**, 353. — [2]) Ber. (1882) **15**, 2909. — [3]) Ibid. (1866) **139**, 307. — [4]) Ber. (1872) **5**, 1070. — [5]) Ibid. (1874) **7**, 276. — [6]) Ber. (1884) **17**, 836. — [7]) Ann. (1865) **134**, 128; (1865) Suppl. **4**, 24, 80.

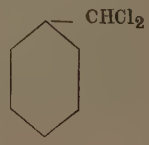
Das Benzylchlorid dient zur Darstellung von Bittermandelöl und Benzoësäure; es wird ferner benutzt, in Farbbasen die Benzylgruppe einzuführen, um dadurch eine andere Nüance hervorzubringen.

Prüfung. Das technische Chlorbenzyl enthält gewöhnlich noch Wasser, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Chlortoluole und öfters auch unverändertes Toluol. Es muss möglichst bei 179° sieden, und das richtige specifische Gewicht zeigen. Um zu untersuchen, ob es alles Chlor in der Seitenkette enthält, kocht man nach K. E. Schulze [1]) die abgewogene Substanz mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat etwa fünf Minuten am Rückflusskühler, filtrirt das gebildete Chlorsilber ab und wägt dasselbe. Dabei wird nur das in der Seitenkette vorhandene Chlor entfernt und in Chlorsilber verwandelt. Ein Gehalt des Benzylchlorids an Benzotrichlorid wird durch Dimethylanilin und Chlorzink nachgewiesen, womit Benzotrichlorid einen grünen Farbstoff (Malachitgrün) erzeugt.

Im Folgenden sind die Resultate einiger Analysen technischer Benzylchloride mitgetheilt.

Nr.	Specif. Gewicht bei 15°	Es gingen von 100 ccm über bis						
		176°	177°	178°	179°	180°	181°	182°
1	1,1125	10	31	58	76	85	90	—
2	1,1085	12	31	58	76	83	87	89
3	1,1175	—	5	22	57	73	81	86
4	1,1085	8	38	74	88	90	—	—
5	1,111	24	47	65	79	86	90	—
6	1,111	10	29	59	80	90	—	—
7	1,102	—	1	33	80	91	94	—

2. Benzalchlorid: $C_6H_5.CHCl_2$ =



Mol.-Gew. 161.

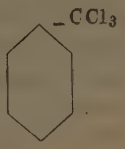
Dieser Körper wurde 1848 von Cahours [2]) entdeckt und von Beilstein [3]), Wicke [4]), Engelhardt [5]), Naquet [6]) und Böt-

[1]) Ber. (1884) **17**, 1675. — [2]) Ann. (1849) **70**, 39; (1862 und 1863) Suppl. **2**, 253, 306. — [3]) Ann. (1860) **116**, 336; (1868) **146**, 332. — [4]) Ibid. (1857) **102**, 356. — [5]) Jahresber. 1857, 470. — [6]) Ann. (1862 und 1863) Suppl. **2**, 249, 258.

tinger[1]) näher untersucht; er entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid und bei der Behandlung von Benzaldehyd mit Fünffachchlorphosphor.

Das Benzalchlorid oder Benzylenchlorid bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 1,295 specif. Gewicht bei 16°, welches bei 206 bis 207° siedet. Bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze geht es in Benzotrichlorid über. Die Chloratome des Benzylenchlorids sind leicht durch andere Atome oder Atomgruppen zu ersetzen. Wird der Körper mit Wasser, Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht Benzaldehyd. Erhitzt man Benzylenchlorid mit Quecksilberdiphenyl (Franchimont und Kekulé) oder mit Benzol und Zinkstaub (Böttinger), so entsteht Triphenylmethan. In analoger Weise erzeugt Benzylenchlorid in Gegenwart von Zinkstaub resp. Zinkchlorid und Anilin Diamidotriphenylmethan. Beim Erhitzen mit essigsaurem Natrium geht Benzalchlorid in Zimmtsäure über. Kupfer[2]) lieferte mit der gleichen Menge Benzalchlorid im Wasserbade erwärmt eine feste Masse, aus der sich das bei 180° schmelzende Stilbenchlorid: $C_6H_5.CHCl-CHCl.C_6H_5$, ausziehen liess.

Das technische Benzalchlorid ist wenig rein. Zu seiner Prüfung wird der Siedepunkt bestimmt und, wenn nöthig, eine Chlorbestimmung gemacht. Es dient zur Darstellung von Benzaldehyd, Benzoësäure und Zimmtsäure.

3. Benzotrichlorid: $C_6H_5.CCl_3$ =  ,

(Mol.-Gew. 195,5.)

Das Benzotrichlorid wurde 1858 von Schischkoff und Rösing[3]) bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzoylchlorid zuerst erhalten und dann später von Limpricht[4]) näher untersucht. Es entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt, und wurde im Grossen nach dieser Methode dargestellt. Durch Waschen mit Wasser und kohlensauren Alkalien, Trocknen mit Potasche und Destillation (im Grossen im Vacuum) wird es gereinigt [Beilstein und Kuhlberg][5]). Als

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 975. — [2]) Ber. (1884) **17**, 835. — [3]) Jahresber. 1858, 279. — [4]) Ann. (1865) **134**, 55; (1865) **135**, 80; (1866) **139**, 323. — [5]) Ibid. (1868) **146**, 330; vergl. Döbner und Stackmann, Ber. (1876) **9**, 1918; ferner E. E., Dingl. **231**, 74; Rad, ibid. **231**, 538.

Nebenprodukt bildet sich bisweilen das bei 160° schmelzende Tolantetrachlorid: $C_6H_5 . CCl_2 . CCl_2 . C_6H_5$. Dasselbe stammt wahrscheinlich von der Einwirkung der Metalle der Destillirgefässe auf das Benzotrichlorid her, denn Hanhart[1]) und Onufrowicz[2]) erhielten bei Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid: Tolantetrachlorid und Tolandichloride. Diese Chloride sind Additionsprodukte des Kohlenwasserstoffs Tolan: $C_6H_5 . C{\equiv}C . C_6H_5$.

Es bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 213° siedende Flüssigkeit, welche bei 14° das specif. Gewicht 1,38 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. Wird das Benzotrichlorid mit Wasser bei 150° erhitzt, so entsteht Benzoësäure; mit 3 Thln. Schwefelsäure von 4,6 Proc. Wassergehalt wird nach Jenssen Benzoësäureanhydrid gebildet. Aus Aethylalkohol und Benzotrichlorid wird Benzoësäureäthyläther erzeugt. Natriumäthylat hingegen liefert den Aethyläther der dreibasischen Benzoësäure (Orthobenzoësäure), als deren Anhydrid die gewöhnliche Benzoësäure zu betrachten ist. Beim mehrstündigen Kochen von Benzotrichlorid mit 2 Thln. trocknem essigsaurem Natrium bilden sich nach Auerbach[3]) Essigsäureanhydrid, benzoësaures Natrium und zwei Substanzen vom Schmelzpunkt 60° und 102 bis 122°, von denen die erstere Tolan zu sein scheint. Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol erhielt O. Döbner[4]) Benzaurin; ist Zinkoxyd zugegen, so entstehen dagegen Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5 . CO . OC_6H_5$, und Benzoylphenol: $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . OH$ [Döbner und Stackmann][5]). Ammoniak erzeugt mit Benzotrichlorid bei 130° Salmiak, Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril; Anilin geht in Diphenylbenzamidin über. Lässt man Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink auf Benzotrichlorid einwirken, so entsteht Malachitgrün. In analoger Weise werden nach O. Döbner[6]) aus Methyldiphenylamin, Diäthylanilin oder Diamylanilin grüne Farbstoffe erzeugt, welche in der Nüance vom Malachitgrün verschieden sind. Hingegen entstehen weder aus Dimethyl-*o*-toluidin, noch aus Dimethyl-*m*-toluidin, noch aus Dimethyl-*p*-toluidin, noch aus α- oder β-Dimethylnaphtylamin grüne Farbstoffe.

Das technische Benzotrichlorid wird durch seinen Siedepunkt geprüft. Es enthält gewöhnlich noch Chlor in dem Benzolrest.

Eine Zeit lang diente es zur Darstellung von Malachitgrün.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 898. — [2]) Ber. (1884) **17**, 833. — [3]) Ber. (1882) **15**, 2909. — [4]) Ber. (1879) **12**, 1462. — [5]) Ibid. (1876) **9**, 1918. — [6]) Ber. (1880) **13**, 2222.

4. Benzochloriddibromid: $C_6H_5.CClBr_2$,

kann leicht durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Benzylchlorid in der Hitze erhalten werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man 100 Thle. Benzylchlorid in einem Oelbade auf 160° und lässt 128 Thle. Brom langsam zufliessen. Hierauf wird das Gemisch auf 190 bis 200° erhitzt und nochmals mit 128 Thln. Brom behandelt. Das Produkt wird nach längerem Stehen fest.

c) Bromderivate der Xylole.

Die Bromderivate der drei Xylole, welche Bromatome in den Seitenketten enthalten, sind durch Behandeln von reinen siedenden Xylolen mit Bromdämpfen von Radziszewski und Wispek[1]) und Baeyer und Perkin[2]) dargestellt worden. Die Eigenschaften der Bromide gehen aus folgender Tabelle hervor:

		Schmelzpunkt	Specif. Gewicht bei 23°	Siedepunkt bei ca. 240 mm
Para-xylylbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}CH_3\ CH_2Br$	35,5°	—	218 bis 220°
Meta-xylylbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[3]}CH_3\ CH_2Br$	flüssig	1,3711	215°
Ortho-xylylbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CH_3\ CH_2Br$	21°	1,3811	216 bis 217°
Para-xylenbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}CH_2Br\ CH_2Br$	143,5°	—	240 „ 250°
Meta-xylenbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[3]}CH_2Br\ CH_2Br$	77°	—	240 „ 250°
Ortho-xylenbromid:	$C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CH_2Br\ CH_2Br$	94,5°	—	240 „ 250°

d) Halogenderivate des Naphtalins und Methylnaphtalins.

Von den Halogenderivaten des Naphtalins[3]) sind besonders zwei Additionsprodukte, das Naphtalindichlorid und Naphtalintetrachlorid, und ein Substitutionsprodukt, nämlich das Monobromnaphtalin, zu erwähnen. Die ersten beiden werden bei der Darstellung des rohen Naphtalintetrachlorids, welches zur

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 1743; (1885) **18**, 1280. — [2]) Ber. (1884) **17**, 123. — [3]) Laurent, Ann. (1833) **8**, 8; Faust und Saame, ibid. (1871) **160**, 65; Glaser, ibid. (1865) **135**, 40. O. Widman, Ber. (1882) **15**, 2160.

Bereitung der Phtalsäure dient, erhalten. Das Bromnaphtalin wird seines starken Lichtbrechungsvermögens wegen dargestellt.

1. Naphtalindichlorid: $C_{10}H_8Cl_2$,

entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus Naphtalin und Chlor und bildet eine ölige Flüssigkeit, welche leicht von Aether, schwerer von Alkohol gelöst wird. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit alkoholischem Kali geht es in Salzsäure und das bei 263° siedende α-Chlornaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]Cl$, über.

2. Naphtalintetrachlorid: $C_{10}H_8Cl_4$,

bildet sich neben Naphtalindichlorid, Chlornaphtalindichlorid und Chlornaphtalintetrachlorid bei der Einwirkung von gasförmigem Chlor oder chlorsaurem Kali oder Chlorkalk und Salzsäure auf Naphtalin.

Darstellung. 1. Die Chlorirung des Naphtalins geschieht im Grossen mit gasförmigem Chlor. Steingutgefässe werden mit 15 bis 30 kg Naphtalin beschickt und letzteres zum Schmelzen erhitzt. Hierauf wird ein starker Chlorstrom in das geschmolzene Naphtalin geleitet. Man lässt die Einleitungsröhren nur wenig in das Naphtalin eintauchen. Die Masse erwärmt sich hierbei sehr stark, so dass man mit Wasser kühlen muss, damit die Temperatur nicht über 160 bis 170° steigt, weil sonst (bei 180° und darüber) die ganze Masse unter Verglimmen verkohlen würde. Bei Anwendung eines raschen Chlorstromes wird die Bildung von Naphtalindichlorid möglichst vermieden.

2. Mit chlorsaurem Kali oder Chlorkalk und Salzsäure [1]). Man reibt Naphtalin mit angefeuchtetem chlorsaurem Kali zusammen und formt aus dem Gemenge Kugeln, welche man nach dem Trocknen in koncentrirte Salzsäure einträgt. Wenn man das Anderthalbfache der zur Abgabe von 4 Atomen Chlor nöthigen Menge Kaliumchlorat anwendet, so entsteht fast nur festes Produkt und wesentlich Tetrachlorid. Benutzt man Chlorkalk, so ist der letztere mit dem Naphtalin stark zu Kuchen zusammen zu pressen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und durch Tücher gepresst, um das Oel von den Krystallen zu trennen. Das Oel enthält wesentlich Dichlorid und gechlorte Dichloride und Tetrachloride.

Das Naphtalintetrachlorid ist wenig in kochendem Alkohol, besser in Aether löslich. Aus Chloroform krystallisirt es in Rhomboëdern, welche bei 182° schmelzen. Salpetersäure führt es in Phtalsäure und Oxalsäure über. Beim raschen Erhitzen kleinerer Mengen von Naphtalintetrachlorid zum lebhaften Sieden entsteht wesentlich Salzsäure und B-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 67 bis 68°, Siedep. 286

[1]) P. und E. Depouilly, Ann. (1866) **137**, 374; E. Fischer, Ber. (1878) **11**, 735.

bis 287°); beim Kochen mit alkoholischem Kali wird *A*-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 38°, Siedep. 280 bis 282°) gebildet.

3. **α-Chlornaphtalintetrachlorid**[1]: $C_{10}H_7Cl.Cl_4$,

wird beim Einleiten von Chlor in Chlornaphtalin gebildet. Es krystallisirt aus Chloroform in monoklinen, bei 131,5° schmelzenden Prismen. Alkoholische Kalilauge verwandelt es beim Kochen in Salzsäure und α-Trichlornaphtalin (Schmelzp. 81°). Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure.

4. **α-Bromnaphtalin**: $C_{10}H_7Br = C_6H_4 \begin{cases} [1]CBr = CH \\ [2]CH = CH \end{cases}$,

entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Naphtalin [Laurent, Wahlforss][2]) und kann auch aus Brom-α-naphtylamin erhalten werden, wenn man die Amidogruppe des letzteren durch Wasserstoff ersetzt [Rother][3]).

Darstellung[4]). 1. Man löst 3 Thle. Naphtalin in circa 10 Thln. Schwefelkohlenstoff auf und lässt 4 Thle. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst allmälig hinzufliessen, nach einigem Stehen destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht den Rückstand zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser und unterwirft ihn wiederholt der fraktionirten Destillation, um ihn vollständig von Schwefelkohlenstoff und Naphtalin zu befreien. 2. Im Grossen kann man nach Gnehm das Bromnaphtalin leicht erhalten, wenn man Brom in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge auflöst, das fein gepulverte Naphtalin hinzusetzt und in die lebhaft umgerührte Mischung durch eine bis auf den Boden des Behälters gehende Röhre verdünnte Salzsäure fliessen lässt. Das ausfallende Oel wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen, dann getrocknet und endlich in emaillirten Gefässen auf 200° erhitzt, bis kein Bromwasserstoffdampf mehr entweicht. (Ausbeute 70 bis 80 Proc. der theoretischen Menge.)

Das α-Bromnaphtalin ist eine farblose, bei 277° siedende Flüssigkeit, welche das specif. Gewicht 1,503 bei 12° besitzt. Es ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether und löst leicht Oele, Fette, Lack u. s. w. Sein Brechungsexponent für + 8° beträgt 1,66264 und die Aenderung für 1° 0,00045 [A. Fock][5]).

Der Körper eignet sich in ausgezeichneter Weise zum Bestimmen der Brechungsexponenten von Krystallen in dem Kohlrausch'schen Totalreflektometer. Vor dem früher dazu benutzten Schwefelkohlenstoff hat es mehrere Vorzüge. Vor Allem besitzt es einen höheren Brechungsexponenten als

---

[1]) Faust und Saame, Ann. (1871) **160**, 67; Widman, Bull. soc. chim. (1877) **28**, 506. — [2]) Zeitschr. (1865) N. F. **1**, 3. — [3]) Ber. (1871) **4**, 851. — [4]) Ann. (1865) **135**, 41; Ber. (1882) **15**, 2721. — [5]) Zeitschr. f. Krystallographie (1880) **4**, 590.

Schwefelkohlenstoff (1,6277 bei 20°). Bei Schwefelkohlenstoff ändert sich der Brechungsexponent für einen Grad um circa 0,00078, bei Bromnaphtalin nur um 0,00045. Ein Hauptübelstand bei dem Schwefelkohlenstoff ist sein niedriger Siedepunkt (46,5°) und seine Flüchtigkeit, in Folge dessen das Arbeiten mit demselben belästigend und gefährlich ist. Ferner kann man die untersuchten Krystalle aus dem Schwefelkohlenstoff nicht herausnehmen, ohne die Politur der Flächen zu zerstören, indem sich beim Verdunsten Wasser auf den Krystallen niederschlägt und letztere anätzt.

Pikrinsäure giebt mit Bromnaphtalin eine in schönen, derben gelben Nadeln vom Schmelzp. 131° krystallisirende Verbindung. Wird Bromnaphtalin mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, so entsteht nach Beilstein und Kurbatow[1]) Phtalsäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es nicht verändert. Natriumamalgam führt es in Naphtalin über. Salpetersäure bildet nach Jolin[2]) ein bei 85° schmelzendes Bromnitronaphtalin. Hieraus entsteht mit rauchender Salpetersäure ein bei 169,5° schmelzendes Dinitrobromnaphtalin und daraus ein bei 184,5° schmelzendes Trinitrobromnaphtalin[3]). Wird das Bromnaphtalin zuerst mit 4 Thln. rauchender Salpetersäure behandelt und dann die dadurch erhaltenen Dinitroderivate durch ein Gemisch von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure weiter nitrirt, so entsteht ein Gemenge von Tetranitrobromnaphtalinen[4]), von denen das in Eisessig oder Benzol löslichste beim Kochen mit Sodalösung in Tetranitro-α-naphtol (s. d.) übergeht.

5. β-Naphtylchlorid[5]): $C_{10}H_7[\,]CH_2Cl$.

Man erhält eine gute Ausbeute dieses Körpers, wenn man die berechnete Menge Chlor durch β-Methylnaphtalin leitet, welches im Oelbade auf 240 bis 250° erhitzt ist. Nach dem Entfernen der Salzsäure durch einen Luftstrom wird im Vacuum destillirt und dabei das zuerst übergehende β-Methylnaphtalin abgetrennt. Das Hauptdestillat erstarrt nach dem Abkühlen zu einem von Oel durchsetzten Brei von feinen glimmerglänzenden, weissen Blättchen. Letztere werden abgesaugt, abgepresst und aus Alkohol krystallisirt. Aus dem abgesaugten Oel lassen sich durch Abkühlen und Auspressen neue Mengen des Chlorids erhalten. Letzteres schmilzt bei 47°, direkt nach dem Erstarren wieder erwärmt bei 41°, nach einiger Zeit (15 bis 20 Minuten) wieder bei 47°. Der Siedepunkt liegt bei 168° bei einem Druck von 20 mm.

6. β-Naphtylbromid: $C_{10}H_7[\beta]CH_2Br$,

wird durch Einleiten von dampfförmigem Brom im Kohlensäurestrom in das auf 240° erhitzte β-Methylnaphtalin erhalten. Das Produkt wird so behandelt,

[1]) Ann. (1880) **202**, 216. — [2]) Bull. soc. chim. (1877) **28**, 515. — [3]) Ber. (1879) **12**, 679. — [4]) D. R.-P. Nr. 14954 v. 17. December 1880; Ber. (1881) **14**, 2078, (1882) **15**, 2708. — [5]) Ber. (1884) **17**, 1529.

wie bei dem β-Naphtylchlorid angegeben wurde. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettglänzenden, bei 56° schmelzenden Blättchen.

Beide Verbindungen erinnern an die entsprechenden Benzylderivate, auch greift der Dampf die Schleimhäute, namentlich die Augen, sehr heftig an. Mit Pikrinsäure verbinden sie sich nicht.

e) Halogenderivate des Anthracens.

Chlorderivate[1]).

Lässt man Chlor in der Kälte auf Anthracen einwirken, so wird zunächst das sehr unbeständige, schwer lösliche Anthracendichlorid: $C_{14}H_{10}Cl_2$, gebildet, welches aus Benzol in Nadeln krystallisirt und schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen oder Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, in Monochloranthracen und Salzsäure übergeht:

$$\underset{\text{(Anthracen)}}{C_{14}H_{10}} + Cl_2 = \underset{\text{(Anthracendichlorid)}}{C_{14}H_{10}.Cl_2},$$

$$\underset{\text{(Anthracendichlorid)}}{C_{14}H_{10}.Cl_2} = \underset{\text{(Monochloranthracen)}}{C_{14}H_9Cl} + HCl.$$

1. Monochloranthracen: $C_{14}H_9Cl$, ist leicht in Aether, Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt in goldgelben, flachen, bei 103° schmelzenden Nadeln. Mit Pikrinsäure geht es eine Verbindung ein. Wird es mit Chlor behandelt, so nimmt es 1 Mol. desselben auf und liefert Monochloranthracendichlorid: $C_{14}H_9Cl.Cl_2$, aus welchem durch Erwärmen unter Abspaltung von Salzsäure Dichloranthracen gebildet wird:

$$\underset{\text{(Monochloranthracen)}}{C_{14}H_9Cl} + Cl_2 = \underset{\text{(Monochloranthracen-dichlorid)}}{C_{14}H_9Cl.Cl_2},$$

$$\underset{\text{(Monochloranthracen-dichlorid)}}{C_{14}H_9Cl.Cl_2} = \underset{\text{(Dichloranthracen)}}{C_{14}H_8Cl_2} + HCl.$$

2. Dichloranthracen: $C_{14}H_8Cl_2 = C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CCl[1] \\ | \\ [2]CCl[2]\end{Bmatrix}C_6H_4$,

wird auf die soeben erwähnte Weise und daher auch beim längeren Stehen von Anthracen oder Monochloranthracen in einer Chlor-

[1]) Laurent, Ann. (1840) **34**, 294; Anderson, ibid. (1862) **122**, 306; Gräbe und Liebermann, ibid. (1870) Suppl. **7**, 282; (1871) **160**, 137; Perkin, ibid. (1871) **158**, 319; Ind. (1879) **2**, 347; Schwarzer, Ber. (1877) **10**, 377; Diehl, ibid. (1878) **11**, 174; Liebermann und Lindemann, ibid. (1880) **13**, 1588.

atmosphäre oder durch Einwirkung von Chlor bei 100° auf Anthracen erhalten. Es ist leicht in Benzol (in 0,52 Thln. nach Perkin), schwer in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, glänzende, bei 209° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali bleibt es unverändert. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon. Wird das Dichloranthracen bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht Dichloranthracendisulfosäure, beim Erwärmen werden Anthrachinondisulfosäure, Salzsäure und schweflige Säure gebildet. Um die Anthrachinondisulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für Isopurpurin und Flavopurpurin ist, zu gewinnen, wird das Dichloranthracen von Perkin im Grossen dargestellt.

Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Dichloranthracen entsteht zunächst Dichloranthracendichlorid: $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_2$ (Schmelzp. 150°), dann bei 230° α-Dichloranthracentetrachlorid: $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$ (Schmelzp. 141 bis 145°). Diese beiden Substanzen verhalten sich beim Erhitzen oder beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz analog den oben genannten Additionsprodukten und gehen unter Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. Salzsäure in Trichloranthracen: $C_{14}H_7Cl_3$ (Schmelzp. 163°) resp. α-Tetrachloranthracen: $C_{14}H_6Cl_4$ (Schmelzp. 220°) über. Das letztere wird durch Salpetersäure zu Dichloranthrachinon oxydirt. Behandelt man Anthracen in Gegenwart von Antimonchlorid mit Chlor, so entsteht das bei 320 bis 330° schmelzende Hexachloranthracen: $C_{14}H_4Cl_6$. Heptachloranthracen: $C_{14}H_3Cl_7$, und Oktochloranthracen: $C_{14}H_2Cl_8$, bilden sich beim Erhitzen von Dichloranthracentetrachlorid mit Antimonchlorid auf 260 resp. 275 bis 280°; beide Derivate schmelzen erst über 350°.

Darstellung des Dichloranthracens[1]). Das Anthracen, welches zur Bereitung von Dichloranthracen dient, muss möglichst frei von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und Karbazolen sein und wird so gewonnen, dass man entweder die zuerst destillirenden Theile des Rohanthracens verwendet oder das Rohanthracen mit Kali und Kalk mengt und aus eisernen Retorten destillirt. Das erhaltene Destillationsprodukt bildet theils ein feines Sublimat, theils eine zusammenhängende krystallinische Masse von blassgelber Farbe. Es wird, um das eingeschlossene Wasser zu entfernen, zunächst zerkleinert und dann getrocknet. Den schwarzen, kohligen Rückstand in den Retorten lässt man ausbrennen und führt die erhaltene Potasche wieder in Aetzkali über. Das Anthracen wird entweder direkt oder in einer Lösung von Nitrobenzol mit Chlor behandelt. a) Direkte Chlorirung. Ein Apparat, welcher für die Chlorirung nach der ersten Methode geeignet ist, wird von Perkin beschrieben. Derselbe besteht aus flachen, parallelepipedischen, aus 20pfündigem Blei hergestellten Kästen von 10 Fuss Länge, $4\frac{1}{2}$ Fuss Breite und $1\frac{1}{2}$ Fuss Höhe. Je zwei der Kästen sind so mit einander verbunden, dass der Chlorstrom zuerst den einen Kasten von vorn nach hinten durch-

[1]) W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) **27**, 586; Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 991; Chem. Ind. (1879) **2**, 347; Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl. (1880) 33.

streicht, dann in den zweiten gelangt und in diesem von hinten nach vorn geht. Die Kästen, welche zum Einfüllen und Entleeren mit Mannlöchern versehen sind, liegen auf einer mit Eisenplatten bedeckten Dampfkammer, damit ihnen die zur Bildung des Dichloranthracens nöthige Wärme zugeführt wird. Man beschickt jeden Kasten mit 200 kg 40- bis 50-procentigem Anthracen, welches man in dünner Schicht ausbreitet, und lässt auf dasselbe während 5 bis 6 Stunden Chlorgas einwirken. Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe schmilzt zu einer dünnflüssigen, schwarzen Masse, und es entwickeln sich grosse Mengen von Salzsäure. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche sich bald so vermehren, dass das Produkt zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach beendigter Einwirkung entfernt man die oberen Mannlöcher, lässt die Salzsäure und unverbrauchtes Chlor durch einen aufgesetzten, hölzernen Schornstein in den Kamin treten und entleert dann die Kästen. Das Produkt wird zunächst mit verdünnter Natronlauge von Salzsäure befreit und dann zwischen Leinentüchern ausgepresst. Hierbei fliesst ein dunkles, dickes Oel (Chloröl) ab, welches wesentlich aus gechlortem Phenanthren besteht, aber auch noch Dichloranthracen und Anthracen in Lösung enthält. Der beim Auspressen erhaltene Rückstand, welcher aus harten, wenig gefärbten, krystallinischen Kuchen besteht, wird zur weiteren Reinigung zerkleinert, mit leichtem Steinkohlentheeröl zusammengerieben und dann nochmals ausgepresst. Man wiederholt dieselbe Operation und treibt schliesslich das anhängende Oel mit Wasserdampf ab. Das Produkt wird getrocknet und enthält dann etwa 84 Proc. Dichloranthracen. Um das bei dem ersten Abpressen erhaltene Chloröl zu verwerthen, wird dasselbe mit Kalk gemischt und aus eisernen Retorten destillirt. Dabei wird ein festes, etwa noch 25 Proc. Anthracen enthaltendes Destillat gewonnen, aus dem beim Behandeln mit Petroleumäther das Anthracen zurückbleibt. b) Chlorirung des Anthracens in Nitrobenzol. Das Anthracen wird einfacher und glatter in Nitrobenzol (oder Benzol) mit Chlor behandelt. Diese Methode hat den Vortheil, dass man dabei Anthracen von beliebig hohem Gehalt anwenden kann. Je reiner aber ein Anthracen ist, desto besser kann man den Gang der Operation beobachten und desto mehr vermeidet man die Bildung der vielen, lästigen, nach der ersten Methode auftretenden Nebenprodukte. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass sowohl das Nitrobenzol als auch das Chlor trocken sind, da sich sonst Anthrachinon bildet, ferner darf nicht erwärmt werden, weil sonst Additionsprodukte des Dichloranthracens entstehen. Leitet man aber Chlor in das kalte Gemisch von Nitrobenzol und Anthracen, so erwärmt sich ersteres nach und nach. Dabei löst das Anthracen sich auf und scheidet sich als Dichloranthracen wieder ab. Ist genügend Chlor eingeleitet, so lässt man einige Zeit stehen, setzt dann etwas Alkohol hinzu, wodurch noch Dichloranthracen ausgefällt wird, und filtrirt das ausgeschiedene Dichloranthracen ab. Es kann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Bromderivate[1]).

Ganz analog, wie mit Chlor, verbindet sich das Anthracen mit Brom zunächst zu Additionsprodukten, welche beim Erwärmen oder durch Kochen mit alkoholischem Kali unter Austritt von Bromwasserstoffsäure in Substitutionsprodukte übergehen. Die bei Beschreibung der Chlorderivate ge-

[1]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7, 274.

gebenen Gleichungen können also auch hier ohne Weiteres gelten, wenn man für Cl überall Br einsetzt. Wird eine auf 0° abgekühlte Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. Brom versetzt, so scheidet sich das in Schwefelkohlenstoff und auch in Alkohol oder Aether wenig lösliche Anthracendibromid: $C_{14}H_{10}.Br_2$, ab. Es zerfällt sehr leicht in Bromwasserstoffsäure und das bei 100° schmelzende Bromanthracen: $C_{14}H_9Br$.

3. Dibromanthracen: $C_{14}H_8Br_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CBr[1]\\ |\\ [2]CBr[2]\end{cases}C_6H_4$,

entsteht bei der Behandlung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff mit Brom.

Darstellung. Man löst 1 Thl. Anthracen in Schwefelkohlenstoff auf und lässt zu dieser Lösung langsam 1 Thl. Brom hinzufliessen. Dabei entweichen unter Erwärmung der Flüssigkeit grosse Mengen von Bromwasserstoff, und, bevor alles Brom eingetragen ist, beginnt das Dibromanthracen sich in Krystallen abzuscheiden. Das im Schwefelkohlenstoff noch Aufgelöste wird durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol wird das Dibromanthracen gereinigt.

Das Dibromanthracen ist sehr schwer in Alkohol, Aether und kaltem Benzol löslich. Am besten wird es von heissem Toluol oder Xylol gelöst. Es krystallisirt in goldgelben, bei 221° schmelzenden Nadeln, welche unzersetzt sublimiren. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160 bis 170° in einer zugeschmolzenen Röhre geht es in Anthracen und Bromwasserstoffsäure über. Daneben wird ein Theil des Alkohols in Aldehyd und Essigsäure verwandelt. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaction zunächst der zweiatomige Alkohol, $C_{14}H_8(OH)_2$, welcher durch das alkoholische Kali zu Anthracen reducirt wird, während der Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd und Essigsäure übergeht. Ziemlich bedeutende Mengen von Anthracen werden aus Dibromanthracen auch gebildet, wenn man das letztere mit gebranntem Kalk oder Natronkalk erhitzt. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon und Brom. Rauchende Salpetersäure erzeugt Mono- und Dinitroanthrachinon. Brom wirkt auf Dibromanthracen, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, nicht ein. Trocknes Dibromanthracen nimmt jedoch leicht bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf und geht in Dibromanthracentetrabromid: $C_{14}H_8Br_2.Br_4$, über, welches farblose, in Alkohol, Aether und kaltem Benzol wenig lösliche, bei 170 bis 180° unter Bildung von Tribromanthracen (Schmelzp. 169°) und Bromwasserstoff schmelzende Tafeln bildet, und welches beim Kochen mit alkoholischem Kali in Bromwasserstoff und Tetrabromanthracen verwandelt wird. Wird Dibromanthracen in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht Dibromanthracendisulfosäure; beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wird Anthrachinondisulfosäure, schweflige Säure, Brom und Wasser gebildet:

$$C_{14}H_8Br_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2,$$
$$C_{14}H_8Br_2 + 4H_2SO_4 = 4H_2O + C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2 + 2Br + 2SO_2.$$

4. Tetrabromanthracen: $C_{14}H_6Br_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CBr[1]\\ |\\ [2]CBr[2]\end{cases}C_6H_2\begin{cases}[4]Br\\ [3]Br\end{cases}$.

Das dem Dibromanthracen dem Aeusseren nach sehr ähnliche Tetrabromanthracen wird bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromanthracentetrabromid erhalten.

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge von 4 Thln. Dibromanthracentetrabromid mit Alkohol auf dem Wasserbade und setzt eine koncentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. Aetzkali oder die entsprechende Menge Aetznatron zu. Dabei verwandelt sich unter starker Zunahme des Volumens sofort das farblose Dibromanthracentetrabromid in das gelbe Tetrabromanthracen. Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Xylol umkrystallisirt.

Das Tetrabromanthracen ist wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in siedendem Xylol löslich und krystallisirt in gelben, bei 254° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation geht es in Dibromanthrachinon über. Wird es mehrere Tage mit Bromdämpfen behandelt, so entsteht Tetrabromanthracentetrabromid: $C_{14}H_6Br_4 . Br_4$, welches bei 212° schmilzt und dabei in Brom, Bromwasserstoff und das bei 230° schmelzende Pentabromanthracen: $C_{14}H_5Br_5$, übergeht.

Bei energischer Bromirung von Dibromanthracen mit Brom und Jod entstehen noch folgende Bromanthracene:

Hexabromanthracen:	$C_{14}H_4Br_6$,	Schmelzp.	310 bis 320°
Heptabromanthracen:	$C_{14}H_3Br_7$,	„	über 350°
Oktobromanthracen:	$C_{14}H_2Br_8$,	„	„ „

Zehntes Kapitel.

Nitrosoderivate. — Nitroderivate. — Allgemeines. — Specielle Beschreibung der Nitroderivate.

3. Nitrosoderivate.

Von den Nitrosoderivaten, welche die Gruppe NO enthalten, sind bisher zwei verschiedene Klassen von Körpern bekannt, nämlich solche, welche diese Gruppe an Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden enthalten, und solche, in welchen die NO-Gruppe mit einem Stickstoffatom vereinigt ist, das an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden ist. Die letztere Klasse von Nitrosoderivaten wird nach O. N. Witt[1]) als die der Nitrosamine bezeichnet.

a) Nitrosoverbindungen, welche ausser der NO-Gruppe nur noch aromatische Kohlenwasserstoffreste enthalten, sind sehr schwierig darstellbar und in Folge dessen wenig untersucht worden. Nach Baeyer[2]) entstehen Nitrosobenzol: C_6H_5NO, und Nitrosonaphtalin: $C_{10}H_7NO$, bei der Einwirkung von NOBr oder $SnCl_4 + 2NOCl$ (aus Zinnchlorid beim Ueberleiten von Königswasserdämpfen gewonnen) auf die Quecksilberverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe in einer Lösung von Benzol oder Schwefelkohlenstoff:

$$\underset{\text{(Quecksilberdiphenyl)}}{(C_6H_5)_2Hg} + NOBr = \underset{\text{(Quecksilberphenylbromür)}}{Hg(C_6H_5)Br} + \underset{\text{(Nitrosobenzol)}}{C_6H_5.NO},$$

$$\underset{\text{(Quecksilberdinaphtyl)}}{(C_{10}H_7)_2Hg} + NOBr = \underset{\text{(Quecksilbernaphtylbromür)}}{Hg(C_{10}H_7)Br} + \underset{\text{(Nitrosonaphtalin)}}{C_{10}H_7.NO}.$$

Das Nitrosonaphtalin ist ein fester, bei 89° schmelzender Körper, das Nitrosobenzol ist nur in Lösung bekannt. Mit Zinn und Salzsäure geht es in Anilin über:

$$C_6H_5.NO + 2H_2 = H_2O + C_6H_5NH_2.$$

---

[1]) Ann. (1875) 8, 857. — [2]) Ibid. (1869) 2, 682; (1874) 7, 1638; (1875) 8, 614.

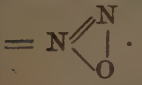
Mit essigsaurem Anilin liefert es Azobenzol:

$$C_6H_5.NO + C_6H_5.NH_2 = H_2O + C_6H_5.N{=}N.C_6H_5.$$

Weit leichter, als die eben genannten, bilden sich die Nitrosoderivate der tertiären Basen bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Z. B. erfolgt die Bildung von Nitrosodimethylanilin aus Dimethylanilin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + HNO_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2.HCl\\NO\end{cases}.$$

b. Nitrosamine. Diese Nitrosoderivate entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure resp. deren Aethern auf die Substitutionsprodukte des Ammoniaks von den Formeln NHRR, NHRR′ oder NHRS, wobei R und R′ Alkoholradikale, S ein Säureradikal bezeichnet. Man nimmt allgemein an, dass hierbei das mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch die Gruppe — NO ersetzt wird. Dagegen vermuthet Erlenmeyer[1]) in den Nitrosaminen die Gruppe



Nitrosamine wurden zuerst von Geuther und Kreutzhage[2]) aus Diäthylamin, später von W. Heintz[3]) aus Diglykolamidsäure erhalten.

Es gehen

Methylanilin: $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\Big\}NH$, in Phenylmethylnitrosamin: $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\Big\}N.NO$,

Aethylanilin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}NH$, in Phenyläthylnitrosamin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}N.NO$,

Diphenylamin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}NH$, in Diphenylnitrosamin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}N.NO$,

über. Aus

Acetanilid: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}NH$, entsteht das sehr unbeständige Acetylphenylnitrosamin[4]): $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}N.NO$. Analoge Verbindungen wurden aus Acetparatoluid, Formanilid und Oxanilid erhalten. Benzanilid gab jedoch keine Nitrosoverbindung.

Die Nitrosamine geben mit Phenol und Schwefelsäure die später besprochene Liebermann'sche Farbenreaktion. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefern sie sekundäre Hydrazine, mit Zinn und Salzsäure die ursprünglichen sekundären Basen.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 1457. — [2]) Ann. (1863) **128**, 151. — [3]) Ibid. (1866) **138**, 300. — [4]) O. Fischer, Ber. (1877) **10**, 959.

E. Fischer[1]) empfiehlt zum Nachweis der Nitrosamine in verdünnter wässeriger Lösung die empfindliche Hydrazinprobe; ein Theil der Flüssigkeit wird mit Zinkstaub und Essigsäure langsam bis fast zum Sieden erhitzt, filtrirt und nach dem Uebersättigen mit Alkali durch Fehling'sche Lösung geprüft. Die geringste Menge Hydrazin giebt sich beim Erwärmen durch die Abscheidung von Kupferoxydul zu erkennen. Die Probe ist natürlich nur dann zuverlässig, wenn die ursprüngliche, auf das Nitrosamin zu prüfende Lösung keine anderen Substanzen enthält, welche entweder für sich oder nach der Reduktion mit Zinkstaub Fehling'sche Lösung verändern. Hierhin gehören vor Allem die Hydrazinbasen, Hydroxylamin und die verschiedenen Säuren des Stickstoffs, welche sämmtlich bei der Reduktion mit Zinkstaub Hydroxylamin bilden. In allen Fällen, wo die Anwesenheit dieser Produkte zu vermuthen ist, destillirt man zur Entfernung derselben die Flüssigkeit zuvor mit Säuren resp. Alkalien, welche auf die Nitrosamine ohne Einfluss sind.

Die wichtigsten Nitrosoderivate sind später bei den sekundären und tertiären Basen beschrieben.

---

4. Nitroderivate.

A. Allgemeines[2]) über die Bildung und das Verhalten der Nitroderivate.

In der Fettkörperreihe kennt man zwei Reihen von isomeren Substanzen, welche die Gruppe NO_2 enthalten. Die Glieder der einen Reihe, die Salpetrigsäureäther, entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole und können wieder in diese beiden Komponenten zerlegt werden, die isomeren Verbindungen, die Nitroderivate, werden neben den Salpetrigsäureäthern aus Halogenderivaten der Fettreihe und salpetrigsaurem Silber gebildet. Durch Reduktionsmittel können sie in Amine übergeführt werden. Hieraus ergiebt sich, dass in den Salpetrigsäureäthern das Stickstoffatom der Nitrogruppe durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an die Fettkörperradikale gebunden ist, während es in den Nitroderivaten direkt mit Kohlenstoff zusammenhängt. Die vom

---

[1]) Ann. (1879) **199**, 315 Anm. — [2]) Vergl. P. T. Austen, Kurze allgemeine Einleitung zu den aromatischen Nitroverbindungen. (C. F. Winter, Leipzig und Heidelberg) 1876. P. Spindler, Der Nitrirungsprocess der Benzolderivate. Ber. (1883) **16**, 1252; Ann. (1884) **224**, 283; Nölting und Collin, Ber. (1884) **17**, 261; Friedländer, Ann. (1885) **229**, 207.

Aethan sich ableitenden Körper $C_2H_5.NO_2$ haben demnach folgende Konstitution:

$$\underset{\text{(Salpetrigsäureäthyläther)}}{C_2H_5 - O.NO} \quad \text{und} \quad \underset{\text{(Nitroäthan)}}{C_2H_5 - NO_2}.$$

Bei den aromatischen Substanzen kennt man nur die letztere Klasse von Nitrokörpern. Abweichend von denen der Fettkörperreihe werden sie durch die Einwirkung von Salpetersäure oder von Salpeter und Schwefelsäure auf aromatische Substanzen und deren Derivate hervorgebracht:

Benzol: $C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5.NO_2$ (Nitrobenzol).

a) Bildung. Beim Behandeln von aromatischen Substanzen mit koncentrirter Salpetersäure werden die ersteren gewöhnlich leicht unter Erwärmung gelöst und in Nitrosubstitutionsprodukte übergeführt. Von der Menge, der Koncentration der Salpetersäure, der Temperatur, der Natur des zu nitrirenden Körpers hängt es ab, ob die Operation mehr oder weniger schwierig von Statten geht, ob eine oder mehrere Nitrogruppen eintreten, ob Nebenprodukte (Säuren, Phenole) entstehen u. s. w. Es können daher hier nur allgemeine Angaben über die Darstellung von Nitroderivaten gemacht werden; die Details bleiben der Specialbeschreibung der einzelnen Substanzen vorbehalten.

Um eine gemässigte Einwirkung der Salpetersäure zu erreichen, wendet man letztere bei Körpern, die sich leicht nitriren lassen, z. B. bei Phenolen, in nicht zu koncentrirtem Zustande an. Empfehlenswerth ist es öfters gerade bei diesen Substanzen, zunächst Sulfosäuren darzustellen und letztere mit Salpetersäure zu behandeln. Es wird dann das Nitriren glatter bewirkt und zwar bisweilen unter Entfernung der SO_3H-Gruppen. Eine gemässigte Einwirkung kann ferner durch Einhalten einer möglichst niedrigen Temperatur erzielt werden. Auch ist es öfters empfehlenswerth, die Operation in einem Lösungsmittel (Alkohol oder besser Eisessig) vorzunehmen, mit dessen Hülfe dann durch eine abgewogene Menge Salpetersäure nach Belieben eine oder mehrere Nitrogruppen eingeführt werden können. Soll ein Körper energisch nitrirt werden, so wendet man rauchende Salpetersäure an oder besser ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit koncentrirter englischer oder rauchender Schwefelsäure oder mit koncentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid; hierdurch wird das bei der Nitrirung entstehende Wasser entfernt, welches die Salpetersäure verdünnen und ihre weitere Einwirkung hindern würde. Bei der Darstellung von Nitroderivaten im Grossen muss man durch Anwendung der richtigen Mengenverhältnisse, Umrühren und event. Abkühlung dafür Sorge tragen, dass die Reaktion normal verläuft. Man wendet meistens ein Gemisch von

koncentrirter Schwefelsäure und koncentrirter Salpetersäure an und lässt dasselbe bei der Darstellung von Mononitroderivaten in den zu nitrirenden Kohlenwasserstoff einfliessen, so dass von dem letzteren immer ein Ueberschuss vorhanden ist.

b. Verhalten. Die Nitrosubstitutionsprodukte zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen Reduktionsmittel. Durch alkalisch reagirende reducirende Mittel, als Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, Zinkstaub und Natronlauge, alkoholisches Kali, gehen sie in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen über; saure Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür, Eisen oder Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure etc.), ferner Schwefelammonium verwandeln sie in Amidoverbindungen:

$$\underset{\text{(Nitrobenzol)}}{2\,C_6H_5NO_2} + 3\,H_2 = \underset{\text{(Azoxybenzol)}}{C_6H_5-\overset{\diagup O \diagdown}{N}-N-C_6H_5} + 3\,H_2O,$$

$$\underset{\text{(Nitrobenzol)}}{2\,C_6H_5NO_2} + 4\,H_2 = \underset{\text{(Azobenzol)}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} + 4\,H_2O,$$

$$\underset{\text{(Nitrobenzol)}}{2\,C_6H_5NO_2} + 5\,H_2 = \underset{\text{(Hydrazobenzol)}}{C_6H_5-NH-NH-C_6H_5} + 4\,H_2O,$$

$$\underset{\text{(Nitrobenzol)}}{2\,C_6H_5NO_2} + 6\,H_2 = \underset{\text{(Amidobenzol)}}{2\,C_6H_5.NH_2} + 4\,H_2O.$$

Die Verwandlung der Nitrokörper in Amidoverbindungen mit Hülfe von Zinnchlorür benutzt Limpricht[1]) zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen. Zu diesem Behufe erwärmt er eine abgewogene Menge des Nitrokörpers mit einem gemessenen Volumen Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt durch Titriren mit Jod- oder Chamäleonlösung die Menge des unverändert gebliebenen Reduktionsmittels.

B. Specielle Beschreibung der Nitroderivate.

Nitrobenzol: $C_6H_5.NO_2 =$

Mol.-Gew. = 123. Zusammens. 58,53 Proc. C; 4,06 Proc. H; 11,37 Proc. N; 26,01 Proc. O.

Geschichte. Das Nitrobenzol wurde 1834 von Mitscherlich[2]) aus Benzol oder Benzoësäure und Salpetersäure zuerst er-

[1]) Ber. (1878) **11**, 35. — [2]) Ann. (1834) **9**, 47; (1834) **12**, 305.

halten. Collas brachte es als Mirbanessenz (Mirbanöl) in den Handel; Mansfield liess sich 1847 eine Darstellungsmethode des Nitrobenzols aus Steinkohlentheerbenzol patentiren.

Darstellung. Das Nitrobenzol und die homologen Nitroverbindungen (Nitrotoluol und Nitroxylol) werden so dargestellt, dass man ein Gemenge von koncentrirter Schwefelsäure von 66° B. und koncentrirter Salpetersäure von 45° B. in die zu nitrirenden Kohlenwasserstoffe unter Abkühlung und sorgfältigem Umrühren einfliessen lässt. Die Operation wird meistens in gusseisernen Cylindern, seltener in Gefässen von Steingut vorgenommen, welche mit einem Rührwerk versehen sind und durch darüber fliessendes Wasser gekühlt werden. Die Grösse der Apparate richtet sich natürlich nach der Grösse des Betriebes. Sie fassen meistens 200 bis 400 l, so dass 80 bis 100 kg Benzol auf einmal verarbeitet werden können. Man wendet z. B. auf 100 Thle. reines Benzol ein Gemisch von 115 Thln. koncentrirter Salpetersäure und 160 Thln. koncentrirter Schwefelsäure an und lässt dasselbe langsam und unter Rühren in das Benzol einfliessen. Im Anfange muss hierbei gekühlt werden, was jetzt gewöhnlich dadurch erreicht wird, dass man Wasser in feinen Strahlen über die Apparate herabrieseln lässt. Gegen Ende der Operation, welche 8 bis 10 Stunden dauert, hört man mit Kühlen auf und lässt die Temperatur auf 80 bis 90° steigen. Bei gut geleiteter Reaktion entweichen kaum nitrose Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung lässt man die beiden Flüssigkeitsschichten in einem Reservoir einen Tag lang absitzen und öffnet dann den Hahn des Abflussrohrs. Zuerst fliesst die Säure, deren specifisches Gewicht etwa 1,63 beträgt, aus, welche mit Natronsalpeter auf Salpetersäure oder mit den Eisenrückständen der Anilinfabrikation auf Eisenvitriol verarbeitet wird oder zur Darstellung von Düngemitteln dient, dann folgt das Nitrobenzol, gemengt mit dem etwa der Reaktion entgangenen Benzol. Von letzterem wird das Nitrobenzol durch Einleiten von Wasserdampf befreit, wobei zunächst ein Gemenge von Benzol und Nitrobenzol übergeht, welches bei einer späteren Nitrobenzoldarstellung mit verwendet wird. Das rückständige Nitrobenzol wird hierauf mit Wasser sorgfältig gewaschen und kann meistens direkt verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt bei reinem Benzol gegen 150 Proc. (berechnet 157 Proc.), bei Rothbenzol gegen 145 Proc. Zur weiteren Reinigung wird das Nitrobenzol schliesslich für sich oder besser mit gespanntem Wasserdampf destillirt.

S. Mellor und Patricroft [1]) gehen bei der Darstellung nicht von flüssigem Benzol, sondern von benzolhaltigem Leuchtgase aus, welches sie in einen Thurm mit Koks leiten, von dem Salpetersäure herabrieselt. Die Waschwässer werden mit Kalk neutralisirt. Aus dem salpetersauren Kalk wird Salpetersäure dargestellt.

Eigenschaften. Das Nitrobenzol bildet eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch, die bei 206 bis 207° siedet und in der Kälte zu grossen bei + 3° schmelzenden Nadeln erstarrt. Sein specif. Gew. ist 1,208 bei 15°. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen; in Alkohol, Aether, Benzol, koncentrirter Salpetersäure

[1]) Engl. Pat. 5604 vom 25. November 1883; Ber. (1884) 17, Ref. 34.

ist es leicht löslich und ist selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für viele, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sonst sehr schwer lösliche oder unlösliche, organische Substanzen. Mit Wasserdampf ist es ziemlich leicht flüchtig, so dass 1 Thl. Nitrobenzol mit 6 Thln. Wasser bei 1 Atm. destillirt. Nitrobenzol wird durch Erhitzen mit Wasser nach Spindler[1]) nicht verändert.

Von Chlor oder Brom wird das Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei Gegenwart von Jod (Laubenheimer[2]) oder Antimonchlorid (Beilstein und Kurbatow[3]) entsteht unter anderen Produkten Meta-chlornitrobenzol (Schmelzp. 44,4°), während umgekehrt aus Chlorbenzol und Salpetersäure ein Gemenge von Ortho-chlornitrobenzol (Schmelzp. 32,5°) und Para-chlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) erzeugt wird.

Durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom auf eine höhere Temperatur wurde das bei 175° schmelzende Tetrabrombenzol erhalten (Kekulé, R. Meyer). Rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Nitrobenzol in ein Gemenge der drei isomeren Dinitrobenzole, von denen die Metaverbindung das Hauptprodukt ausmacht. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Nitrobenzols gegen Reduktionsmittel. Alkalische reducirende Substanzen (alkoholisches Kali, Zinkstaub und Natronlauge, Natriumamalgam) bilden Azoxybenzol, dann Azobenzol und schliesslich Hydrazobenzol; mit sauren Reduktionsmitteln wird sogleich Anilin erzeugt. Das Nitrobenzol liefert mit Resorcin und Schwefelsäure gefärbte Substanzen.

Die physiologische Wirkung des Nitrobenzols ist von Grandhomme[4]) untersucht worden. Hiernach wirken die Dämpfe weit schneller als flüssiges Nitrobenzol; letzteres oft erst 6 bis 24 Stunden nach der Aufnahme des Giftes. Die bei Thierversuchen auftretenden Symptome bestehen in starkem Speicheln, Thränen der Augen, Dyspnoe, Taumel, Schlafsucht ohne Anästhesie, Zuckungen einzelner Muskeln, sowie allgemeinen tonischen und klonischen Konvulsionen. Bei den klinischen Fällen klagen die Kranken über Brennen im Munde, Prickeln auf der Zunge, Uebelkeit und Schwindelgefühl. Dabei besteht eine leichte Cyanose der Lippen und des Gesichtes. Die schweren Fälle zeigen ausserdem: Depressionserscheinungen, als Coma, Schläfrigkeit, Angst, Ameisenkriechen unter der Kopfhaut, Ohrensausen, Kopfschmerz, Koordinationsstörungen, als taumelnden Gang, lallende Sprache, Reflexkrämpfe und Konvulsionen, livide Färbung der Haut, starken Geruch des Athems und der erbrochenen Massen nach bitteren Mandeln. Von 47 in der Literatur verzeichneten derartigen schweren Fällen endeten 14 tödtlich. Nitrobenzol wird innerhalb des Organismus in Anilin umgewandelt.

Handelsprodukte. Das technische Nitrobenzol enthält ausser dem Mononitrobenzol: $C_6H_5NO_2$, und Nitrothiophen noch die Nitro-

[1]) Ber. (1883) **16**, 1257. — [2]) Ibid. (1874) **7**, 1765; (1875) **8**, 1621. — [3]) Ibid. (1875) **8**, 1417. — [4]) Vergl. die S. 166 citirte Broschüre S. 17; vergl. auch F. L. Sonnenschein's Handbuch der gerichtlichen Chemie, neu bearbeitet von A. Classen, Berlin (Hirschwald) 1881, S. 164.

derivate derjenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich in dem Handelsbenzol finden. Demnach kann es unter Umständen nicht allein Nitrotoluol, resp. die drei isomeren Modifikationen desselben, sondern auch Nitroxylole, Nitrotrimethylbenzole u. s. w. enthalten. Für die verschiedenen Zwecke, zu welchen das Nitrobenzol verwendet wird, werden verschiedene Arten des Handelsproduktes dargestellt. Dieses geschieht jedoch nicht so, dass man das rohe Nitrobenzol etwa durch fraktionirte Destillation in Nitrobenzol, Nitrotoluole u. s. w. zerlegt, sondern so, dass man von verschiedenen Sorten des Handelsbenzols ausgeht und dieselben in die entsprechenden Sorten von Nitrobenzol überführt.

Man unterscheidet die verschiedenen Sorten von Nitrobenzol entweder nach dem Zweck, für den sie verwendet werden sollen, und spricht dann von Nitrobenzol für Blau oder Nitrobenzol für Roth oder nach den Siedepunkten und unterscheidet dann, je nachdem das Nitrobenzol leichter oder schwerer siedet, leichtes oder schweres Nitrobenzol.

1. Leichtes oder reines Nitrobenzol (Siedepunkt 205 bis 210°; spec. Gew. 1,2 = 25° B.), wird aus möglichst reinem Benzol bereitet.

2. Schweres Nitrobenzol oder Rothnitrobenzol (Siedep. 210 bis 220°; specif. Gew. 1,18 bis 1,19 = 23° B.), besteht aus Nitrotoluol und Nitrobenzol. Ein Nitrobenzol für Roth zeigte bei der Destillation folgendes Verhalten. Es gingen über:

bis 216°	. .	17 Volumprocente
„ 217°	. .	35 „
„ 218°	. .	53 „
„ 219°	. .	64 „
„ 220°	. .	71 „
„ 221°	. .	78 „
„ 222°	. .	82 „
„ 223°	. .	85 „
„ 224°	. .	89 „

3. Sehr schweres Nitrobenzol (Siedep. 220 bis 240°; specif. Gew. 1,167 = 21° B.), enthält kaum mehr Nitrobenzol, sondern besteht aus Nitrotoluolen, welche öfters mit Nitroxylolen gemengt sind.

Die Prüfung des Nitrobenzols geschieht durch Destillation.

Verwendung. Das möglichst reine Nitrobenzol (Nitrobenzol für Blau und Schwarz) dient vor Allem zur Darstellung reinen Anilins für Anilinblau und Anilinschwarz und zur Indulindarstellung. Ausserdem wird es zur Chinolinbereitung, zur Gewinnung von Dinitrobenzol (für Azofarbstoffe) und Azobenzol resp. Benzidin verwen-

det. In der Parfümerie, besonders für Seifen[1]), dient das reine, mit Wasserdampf destillirte und oft noch durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) sorgfältig gereinigte Nitrobenzol an Stelle des theureren Bittermandelöls (Benzaldehyds). Es wird dann gewöhnlich als Mirbanöl oder Mirbanessenz bezeichnet. Das aus 30- bis 40procentigem Benzol erhaltene nitrotoluolhaltige Nitrobenzol (Nitrobenzol für Roth) dient zur Darstellung von Fuchsin.

Das in rohem Nitrobenzol vorkommende Nitrothiophen[2]): $C_4H_3S.NO_2$, bildet bei 44° schmelzende Krystalle. Es siedet bei 224 bis 225° (corr.). Sein Geruch ist von dem des Nitrobenzols nicht zu unterscheiden. Am Licht färbt es sich allmählich roth. In Alkalien ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen geht es mit braunrother Farbe in Lösung. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure geht es in zwei Dinitrothiophene über. Isatin und Schwefelsäure verhalten sich gegen Nitrothiophen indifferent. In rauchender Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung einer gut charakterisirten Sulfosäure, deren Salze (besonders Kalium- und Ammoniumsalz) gut krystallisiren. Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf diese Nitrosulfosäure entsteht eine fuchsinrothe Lösung, deren Farbe erst bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium verschwindet.

Dinitrobenzole.

Die drei der Theorie nach möglichen Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2$, bilden sich nach Zincke und Rinne[3]) und nach Körner[4]) gleichzeitig bei der Einwirkung von starker, heisser, koncentrirter Salpetersäure oder eines Gemenges von koncentrirter Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure auf Benzol oder Nitrobenzol. In dem Gemenge der drei Isomeren macht das *m*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 89,8°) das Hauptprodukt aus, während das *o*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 118°) und das *p*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 171 bis 172°) nur in kleiner Menge vorhanden sind.

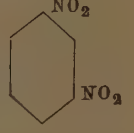
Wird das Rohprodukt, welches bei der Darstellung des *m*-Dinitrobenzols (s. u.) entsteht, aus Alkohol umkrystallisirt, so wird sofort reines *m*-Dinitrobenzol in Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten. Destillirt man aus den Mutterlaugen den grössten Theil des Alkohols ab, so kann man nach dem Erkalten noch neue Mengen von *m*-Dinitrobenzol gewinnen. Das Filtrat von demselben setzt nach längerem Stehen Krystallkrusten ab, aus denen durch Behandeln mit Alkohol *p*-Dinitrobenzol isolirt werden kann. Entfernt man aus der Lösung, welche nach dem Abfiltriren dieser Krusten erhalten wird, den Alkohol und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus 25procentiger Essigsäure um, so gewinnt man schliesslich *o*-Dinitrobenzol. Letzteres ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

---

[1]) C. Deite, Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica. Braunschweig (Fr. Vieweg u. Sohn) 1867; vergl. auch die D. R.-P. 14 585 und 19 279 (erloschen). — [2]) Ber. (1884) **17**, 2649, 2779; (1885) **18**, 1490. — [3]) Ber. (1874) **7**, 869, 1372. — [4]) Jahresb. 1875, 330.

Nach C. A. Lobry de Bruyn[1]) liefert das *m*-Dinitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Cyankalium das bei 137° schmelzende, in farblosen Blättchen krystallisirende Oxyäthylnitrobenzonitril: $C_6H_3\begin{cases}CN\\O.C_2H_5\\NO_2\end{cases}$, neben einem braunrothen Farbstoff und Kaliumnitrit. In einer Lösung von Methylalkohol wird ganz analog das Oxymethylnitrobenzonitril erhalten, das bei 171° schmilzt. *o*-Dinitrobenzol liefert mit siedendem alkoholischem Kaliumcyanid nur Spuren von Kaliumnitrit; letzteres entsteht reichlich neben einer bei 59° schmelzenden Substanz unter denselben Bedingungen aus *p*-Dinitrobenzol. Daher empfiehlt sich diese Reaktion zur Reindarstellung der Orthoverbindung. Letztere wird nach der Einwirkung von Cyankalium auf das Rohprodukt der Rückstände von der *m*-Dinitrobenzoldarstellung mit Wasserdampf übergetrieben.

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen findet nur die Metaverbindung Anwendung in der Technik und zwar zur Darstellung von *m*-Phenylendiamin resp. Chrysoïdin und Bismarckbraun.

m-Dinitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[3]NO_2\end{cases} =$ 

Mol.-Gew. = 168. Zusammens. 42,85 Proc. C; 2,38 Proc. H; 16,66 Proc. N; 38,09 Proc. O.

Das Meta-dinitrobenzol wurde 1841 von Deville[2]) zuerst dargestellt und später von Muspratt und A. W. Hofmann[3]) näher untersucht.

Darstellung[4]). Man geht bei der Bereitung des *m*-Dinitrobenzols entweder vom Benzol oder vom Nitrobenzol aus und behandelt diese Substanzen mit einem Gemenge von koncentrirter Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Die Operationen werden in denselben Apparaten vorgenommen, in welchen man das Benzol in Nitrobenzol umwandelt; es muss jedoch eine Einrichtung getroffen sein, das Reaktionsprodukt von aussen erhitzen zu können. Nach einer Angabe verfährt man so, dass man in

100 kg Benzol eine Mischung von
100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

einfliessen lässt, nach Beendigung der Reaktion die Säuren entfernt und das rückständige Nitrobenzol mit einem Gemenge von

100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

zusammenbringt und eine Zeit lang gelinde erwärmt. Man lässt das gebildete Reaktionsprodukt noch in warmem Zustande abfliessen und wäscht es wiederholt mit warmem und kaltem Wasser. In der Technik wird es gewöhnlich

---

[1]) Ber. (1884) **17**, Ref. 18. — [2]) Ann. (1842) **44**, 307. — [3]) Ann. (1846) **57**, 214. — [4]) J. Marzell, Monit. 1878, 1117.

nicht weiter gereinigt. Um es von seinen Isomeren und den sonst gebildeten Nebenprodukten zu befreien, genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

James Alfred Kendall[1]) in London liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Dinitrobenzol aus Leuchtgas patentiren. Das Patent lautet wie folgt:

Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung von Dinitrobenzol aus Leuchtgas.

Inhalt: Kohlen oder kohlenhaltige Substanzen, welche ein Gas mit hohem Benzolgehalt erzeugen, werden destillirt und die theerhaltigen Destillationsprodukte und anderen Verunreinigungen aus dem Gase auf bekannte Weise niedergeschlagen. Das so gereinigte Gas wird durch kalte oder erwärmte Schwefelsäure geleitet, um die noch anhaftenden Verunreinigungen auszuscheiden und dann entweder sofort in eine Mischung von ca. 1 Thl. Salpetersäure und 5 Thln. Schwefelsäure geleitet, wobei Dinitrobenzol entsteht, oder es wird zunächst mittelst Salpetersäure oder Salpetersäuremischung Nitrobenzol erzeugt und aus letzterem durch das erwähnte Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure Dinitrobenzol erhalten. Statt Salpetersäure kann man Mischungen von salpetersauren Salzen mit Schwefelsäure anwenden. Die Darstellung von Nitrobenzol aus benzolhaltigem Gase wurde so theuer befunden, dass dieselbe nicht zum Erzeugen von Nitrobenzol für den Handel angewendet werden konnte, weil ein Theil des gebildeten Nitrobenzols mit dem Gase in Dampfform entwich. Diese Nachtheile werden dadurch vollständig beseitigt, dass das so hinweggeführte Nitrobenzol in Form von Dinitrobenzol gewonnen wird.

Patentansprüche. 1. Die Herstellung von Dinitrobenzol aus benzolhaltigem Gase durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, in dem Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist. 2. Die Herstellung von Dinitrobenzol aus in Gas befindlichem Nitrobenzol durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, indem Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist.

Eigenschaften. Das reine Meta-dinitrobenzol bildet lange, fast farblose Nadeln, die bei 89,8° schmelzen und schwer in kochendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich sind; Alkohol von 24° löst $^1/_{17}$ seines Gewichtes, kochender löst es in jedem Verhältniss. Es siedet bei 297° unzersetzt. Reduktionsmittel führen das *m*-Dinitrobenzol zunächst in Meta-nitranilin, dann in Meta-phenylendiamin über.

Zink und Salzsäure erzeugen in alkoholischer Lösung nach Perkin und Church[2]) das sogenannte Nitrosophenylin. Mit Natriumamalgam oder alkoholischem Kali erhielt W. Michler[3]) eine schwarze amorphe Substanz, der die Formel $C_{30}H_{20}N_4O_9$ zuzukommen scheint. Lässt man Natriummethylat auf *m*-Dinitrobenzol einwirken, so entsteht nach H. Klinger und R. Pitschke[4]) das bei 141 bis 142° schmelzende *m*-Dinitroazoxybenzol. Wird das Meta-dinitrobenzol längere Zeit mit sehr koncentrirter

---

[1]) D. R.-P. 17 876 vom 28. Juni 1881 ab. — [2]) Jahresb. 1856, 607; J. pr. Ch. (1856) **68**, 248. — [3]) Ann. (1875) **175**, 162; Ber. (1874) **7**, 420. — [4]) Ber. (1885) **18**, 2552.

Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt, so entsteht nach P. Hepp[1]) das bei 121 bis 122° schmelzende Trinitrobenzol: $C_6H_3\begin{cases}[1]NO_2\\[3]NO_2\\[5]NO_2\end{cases}$, welches wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Aether löslich ist. Dasselbe geht mit Benzol, Naphtalin, Anilin, Dimethylanilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin und *m*-Phenylendiamin Verbindungen ein, von denen die Naphtalinverbindung: $C_6H_3(NO_2)_3 . C_{10}H_8$, bei 152 bis 153°, die Anilinverbindung: $C_6H_3(NO_2)_3 . C_6H_5NH_2$, bei 123 bis 124°, die Dimethylanilinverbindung: $C_6H_3(NO_2)_3 . C_6H_5 . N(CH_3)_2$, bei 106 bis 108° schmilzt. In schwach alkalischer Lösung wird das Trinitrobenzol durch Ferricyankalium glatt zu Pikrinsäure oxydirt.

Das technische Dinitrobenzol enthält ausser *m*-Dinitrobenzol die beiden Isomeren desselben, ferner Dinitrothiophene und öfters noch Nitrobenzol. Es bildet gelbe krystallinische Stücke. Seine Prüfung geschieht durch eine Schmelzpunktbestimmung.

Durch Nitriren von Thiophen entstehen zwei Dinitrothiophene[2]): $C_4H_2S(NO_2)_2$, von denen das eine, mit den Wasserdämpfen leichter flüchtige, in bei 75 bis 76° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Hauptprodukt bildet das in gelben, bei 52° schmelzenden Blättchen krystallisirende Dinitrothiophen, welches unzersetzt bei 290° siedet. Die alkoholische Lösung desselben wird durch geringe Mengen von Kalilauge prachtvoll dunkelroth gefärbt. Dabei entsteht ein Kalisalz, welches sich mit Aether ausfällen lässt. Reines, aus thiophenfreiem Benzol dargestelltes Dinitrobenzol zeigt diese Reaktion nicht. Das bei 52° schmelzende Dinitrothiophen geht bei der wiederholten Destillation mit Wasserdampf in die isomere Modifikation über.

Nitrotoluole.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol werden zunächst die drei isomeren Modifikationen des Mononitrotoluols[3]): $C_6H_4(NO_2)CH_3$, gebildet und zwar hauptsächlich Ortho- und Para-nitrotoluol, in wesentlich geringerer Menge Meta-nitrotoluol.

Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden Hauptprodukte entstehen, hängt von der Koncentration der Salpetersäure und von der Temperatur ab. Hierüber liegen folgende Angaben in der Literatur vor. Nach Rosenstiehl sollen als Grenze 64,8 Proc. *p*-Nitrotoluol von dem ganzen Nitrotoluol entstehen, wenn die Koncentration der Säure sich der Formel HNO_3 nähert, hingegen 66,7 Proc. *o*-Nitrotoluol, wenn die Salpetersäure kaum mehr ein-

[1]) Ber. (1876) **9**, 402; Jahresb. 1878, 434; Ber. (1880) **13**, 2346; (1883) **16**, 232; Ann. (1882) **215**, 344 bis 375. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2649, 2780; (1885) **18**, 530. — [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1870) **155**, 1 (enthält die Geschichte der Nitrotoluole); Zeitschr. (1869) N. F. **5**, 280, 521; Rosenstiehl, Compt. (1870) **70**, 260; Centr. 1870, 147; Ber. (1870) **3**, 144, vergl. Wurtz, Dictionnaire **3**, 493; Monnet, Reverdin und Nölting, Ber. (1879) **12**, 443; Lorenz, Ann. (1874) **172**, 177; J. Barsilowsky, ibid. (1881) **207**, 114,

wirken will. Es soll dabei eine Säure von der Formel $(HNO_3)_2 + 3H_2O$ erhalten werden, welche Toluol nicht mehr nitrirt. Girard und de Laire[1]) und neuerdings E. Nölting und Forel[2]) theilten mit, dass beim Nitriren des Toluols mit Salpetersäure allein vorwiegend Para-nitrotoluol (etwa 66 Proc.), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (etwa 60 bis 66 Proc.) Ortho-nitro-toluol gebildet werden. Um eine reichliche Menge von *p*-Nitrotoluol zu erhalten, soll man sich einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,47 bedienen, welche von den nitrosen Dämpfen befreit ist und die Nitrirung unter 30° vornehmen.

Aus dem Rohprodukte kann nur das *p*-Nitrotoluol ganz rein dargestellt werden. Das *o*-Nitrotoluol wird bei dem Behandeln von *o*-Nitro-*p*-toluidin (aus *α*-Dinitrotoluol) mit salpetriger Säure, das *m*-Nitrotoluol auf dieselbe Weise aus *m*-Nitro-*p*-toluidin (aus *p*-Toluidin) in reinem Zustande erhalten.

Darstellung von *o*- und *p*-Nitrotoluol. 10 Thle. Toluol werden im Nitrobenzolapparate mit 10 Thln. Salpetersäure von 44° B. und 15 Thln. Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren und Abkühlung zusammengebracht. Die Operation dauert bei 100 kg Toluol ca. 12 Stunden. Sie ist gut verlaufen, wenn das erhaltene Nitrotoluol ein specifisches Gewicht 1,165 (gleich 20° B.) zeigt. Die Ausbeute beträgt gegen 140 Proc. Das Rohprodukt wird, wie beim Nitrobenzol angegeben, zuerst mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen, durch Einleiten von Wasserdampf von der Hauptmenge des nicht umgewandelten Toluols befreit und schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. Durch öfters wiederholte fraktionirte Destillation wird dann das Orthonitrotoluol von dem Para-nitrotoluol getrennt. Die über 230° übergehenden Antheile erstarren beim Erkalten grösstentheils. Die durch Absaugen oder Ausschleudern erhaltenen Krystalle liefern bei neuer Destillation reines, bei 236° destillirendes *p*-Nitrotoluol. Der flüssig bleibende, bei 222 bis 223° siedende Antheil besteht der Hauptsache nach aus *o*-Nitrotoluol. Die Mittelfraktionen enthalten etwas *m*-Nitrotoluol. Letzteres findet sich in erheblicherem Maasse in derjenigen Flüssigkeit, welche bei dem Abpressen des technischen Dinitrotoluols abläuft[3]).

Handelsprodukt und Prüfung. Das technische Nitrotoluol, auch sehr schweres Nitrobenzol genannt, wird für gewöhnlich nicht durch Fraktioniren getrennt. Es enthält der Hauptsache nach *o*-Nitrotoluol, weniger *p*-Nitrotoluol. Das in geringer Menge im rohen Nitrotoluol enthaltene *m*-Nitrotoluol hat keine technische Bedeutung. Die Prüfung des Nitrotoluols geschieht durch den Siedepunkt. Es muss von 220 bis 240° übergehen und bei 15° das spec. Gew. 1,167 = 21° B. besitzen. Das Nitrotoluol wird zur Bereitung von Toluidin, Tolidin und Fuchsin verwendet.

---

[1]) Wurtz, Dictionnaire 3, 492, 493. — [2]) Ber. (1885) 18, 2672. — [3]) Ber. (1885) 18, 1337.

o-Nitrotoluol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NO_2\end{cases}$,

bildet eine bei 223° siedende Flüssigkeit, welche selbst beim Abkühlen auf — 20° noch nicht erstarrt. Es besitzt bei 23,5° das spec. Gew. 1,162. Chlor wirkt auf dasselbe bei 150 bis 200° ein und führt es in *o*-Nitrobenzylchlorid [1]) (Schmelzp. 47°) über. Letzteres entsteht auch durch Nitriren von Benzylchlorid neben den isomeren Verbindungen. Durch Chromsäure wird *o*-Nitrotoluol nicht in *o*-Nitrobenzoësäure verwandelt. Letztere entsteht jedoch durch Oxydation des *o*-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat. Lässt man Brom auf *o*-Nitrotoluol, welches auf 170° erhitzt ist, einwirken, so entsteht Dibrom-*o*-Amidobenzoësäure. Natriummethylat verwandelt nach H. Klinger und R. Pitschke [2]) das *o*-Nitrotoluol in das bei 59 bis 60° schmelzende *o*-Azoxytoluol. Daneben entstehen Ameisensäure und grössere Mengen einer braungelben Azoxy- oder Azosäure.

m-Nitrotoluol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NO_2\end{cases}$,

kann am besten in grösserer Menge aus dem flüssigen Nebenprodukt, welches bei der Darstellung von *o*-*p*-Dinitrotoluol entsteht, erhalten werden [3]). Wird die von dem auskrystallisirten Dinitrotoluol abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, so geht zunächst ein Gemenge der drei Mononitrotoluole über, worin das *o*-Derivat nur in geringen Mengen vorhanden ist, der Rest aber aus fast gleichen Theilen *m*- und *p*-Nitrotoluol besteht. Die beiden letzteren lassen sich durch öftere Destillation ziemlich gut trennen.

Das *m*-Nitrotoluol schmilzt bei 16° und siedet bei 230 bis 231°. Es besitzt bei 22° das spec. Gew. 1,168. In der Technik findet es keine Anwendung.

p-Nitrotoluol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NO_2\end{cases}$,

bildet farblose Prismen, welche bei 54° schmelzen und bis 236° unzersetzt destilliren. Chlor verwandelt es bei 185 bis 190° in das bei 71° schmelzende *p*-Nitrobenzylchlorid [4]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\[4]NO_2\end{cases}$. Dasselbe entsteht auch durch Nitriren von Benzylchlorid und zwar am besten, wenn man das letztere in auf — 15° abgekühlte Salpetersäure eintropfen lässt. Daneben bilden sich (besonders bei höherer Temperatur) *m*- und *o*-Nitrobenzylchlorid. Natriummethylat liefert mit *p*-Nitrotoluol eine rothe, amorphe Substanz, welche von H. Klinger [5]) für ein Tolylenazoxytoluol gehalten wird.

---

[1]) Wachendorf, Ber. (1875) **8**, 1102; Kumpf, Ann. (1884) **224**, 101. — [2]) Ber. (1885) **18**, 2554. — [3]) Ber. (1885) **18**, 1336. — [4]) Wachendorff, Ann. (1877) **185**, 271; Beilstein und Geitner, ibid. (1866) **139**, 337; Strakosch, Ber. (1873) **6**, 1056; Kumpf, Ann. (1884) **224**, 98. — [5]) Ber. (1883) **16**, 942.

Die Nitrotoluole gehen mit Eisen oder Zink und Essigsäure oder Schwefelsäure in Amidotoluole (Toluidine), mit Oxydationsmitteln in Nitrobenzoësäuren über. Bei der Reduktion mit Zinn, Zink oder Eisen und Salzsäure entstehen gewöhnlich chlorhaltige Produkte [1]). Die Nitrotoluole und die übrigen Homologen des Nitrobenzols sollen nach Jaffé [2]) nicht giftig sein, weil sie im Organismus in Säuren übergehen.

Nitrobenzylchloride [3]).

Wird das Benzylchlorid unter starker Abkühlung (bei -15^0) mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entsteht fast nur das *p*-Nitrobenzylchlorid. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man neben der in fester Form sich abscheidenden *p*-Verbindung noch eine grössere Menge einer öligen Flüssigkeit. Dieselbe enthält neben Benzylchlorid die drei isomeren Nitrobenzylchloride und zwar wesentlich *o*-Nitrobenzylchlorid.

o-Nitrobenzylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\[2]NO_2\end{cases}$,

bildet dicke, rhombische, bei 47^0 schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Permanganat geht es in *o*-Nitrobenzoësäure über.

p-Nitrobenzylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\[4]NO_2\end{cases}$, entsteht durch Nitriren von Benzylchlorid und durch Einwirkung von Chlor auf *p*-Nitrotoluol, das auf 185 bis 190^0 erhitzt ist. Das Chlorid ist in siedendem Aether oder Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 72^0 schmelzen. Alkoholisches Kali führt es bei gelinder Temperatur in Dinitrostilben über. Durch Kochen mit Bleinitrat, Kupfernitrat oder anderen Nitraten wird es in *p*-Nitrobenzaldehyd umgewandelt. Anilin liefert *p*-Nitrobenzylanilin, dessen salzsaures Salz schwer löslich ist. Beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Anilin und Chlorzink entsteht ein rother Farbstoff. Die Darstellung von Farbstoffen aus Nitrobenzylchlorid oder Nitrobenzylbromid mit Aminen und Phenolen liessen sich Lembach und Schleicher [4]) patentiren. Eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure verwandelt nach Pellizari [5]) das *p*-Nitrobenzylchlorid in *p*-Nitrotoluol.

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 2098; vergl. Jannasch, Ann. (1875) **176**, 55. — [2]) Ber. **7**, 1673. — [3]) Beilstein und Geitner, Ann. (1866) **139**, 337; Strakosch, Ber. (1873) **6**, 1056; Wachendorff, Ann. (1877) **185**, 271; Ber. (1876) **9**, 1346; Abelli, Ber. (1883) **16**, 1232; Nölting, Ber. (1884) **17**, 385, (1886) **19**, 137; Kumpf, Ber. (1884) **17**, 1073. — [4]) D. R.-P. 14945 vom 21. August 1880 ab. — [5]) Ber. (1885) **18**, Ref. 150.

p-Nitrobenzylidenchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHCl_2\\[4]NO_2\end{cases}$.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]), in Höchst a. Main gaben in einem Patent folgendes Verfahren zur Darstellung von Para-nitrobenzylidenchlorid. Reines, gut krystallisirtes *p*-Nitrotoluol, welches im Oelbade auf 130° erhitzt ist, wird unter allmäliger Steigerung der Temperatur bis auf 160° so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt ist. Die Reaktionsmasse wird nach einander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen und zum Schluss aus Alkohol umkrystallisirt. Nach den Versuchen von J. Zimmermann und A. Müller[2]) entsteht unter diesen Bedingungen kein Nitrobenzylidenchlorid. Letzterer Körper wird jedoch durch Behandeln von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in farblosen, bei 46° schmelzenden Prismen. Beim längeren Kochen mit Wasser oder bei der Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure geht es in *p*-Nitrobenzaldehyd über.

Dinitrotoluole.

Beim Nitriren der Mononitrotoluole entstehen Dinitrotoluole und zwar aus:

o-Nitrotoluol: α- und β-Dinitrotoluol,
m-Nitrotoluol: γ-Dinitrotoluol,
p-Nitrotoluol: α-Dinitrotoluol.

Von diesen Verbindungen findet nur das α-Dinitrotoluol in der Technik Anwendung.

α-Dinitrotoluol[3]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NO_2,\\[4]NO_2\end{cases}$

entsteht, wenn man Toluol in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, ohne zu kühlen, einfliessen lässt und schliesslich erwärmt. Dabei bilden sich neben dem festen α-Dinitrotoluol ca. 7 Proc. einer flüssigen, durch Abpressen zu entfernenden Verbindung, welche aus Mononitrotoluolen (wesentlich *m*- und *p*-), α-Dinitrotoluol, dem bei 61,5° schmelzenden Dinitrotoluol und etwas Trinitrotoluol besteht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff wird das rohe α-Dinitrotoluol gereinigt.

---

[1]) D. R.-P. 24 152 vom 5. Januar 1883 ab. — [2]) Ber. (1885) **18**, 996. — [3]) Deville, Ann. (1842) **44**, 307; Cahours, ibid. (1850) **76**, 286; Rosenstiehl, Ann. chim. phys. (1872) **27**, 470; Cunerth, Ann. (1874) **172**, 221; Bernthsen, Ber. (1882) **15**, 3016; Claus und Becker, Ber. (1883) **16**, 1596; Nölting und Witt, Ber. (1885) **18**, 1336.

Es ist schwer in kaltem Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff, leichter in den genannten Lösungsmitteln, wenn sie erhitzt sind, oder in Benzol löslich und krystallisirt in langen, bei 71° schmelzenden Nadeln.

β-Dinitrotoluol[1]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NO_2,\\[6]NO_2\end{cases}$

bildet sich durch Nitriren von *o*-Nitrotoluol neben dem isomeren α-Dinitrotoluol und findet sich in der Flüssigkeit, welche beim Abpressen des rohen Dinitrotoluols erhalten wird. Destillirt man diese Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht zunächst ein Gemenge der drei Mononitrotoluole über, dann folgt ein Gemisch von α- und β-Dinitrotoluol, während bei 81° schmelzendes Trinitrotoluol zurückbleibt. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle des α- und β-Dinitrotoluols werden durch mechanisches Auslesen gesondert.

Dasselbe Dinitrotoluol entsteht auch, wenn man die Amidogruppe des bei 168° schmelzenden Dinitrotoluidins aus Trinitrotoluol (Schmelzp. 81°) durch Wasserstoff ersetzt.

Es schmilzt bei 61,5°; bei der Reduktion geht es zunächst in das bei 91,5° schmelzende Nitrotoluidin über.

γ-Dinitrotoluol[2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NO_2,\\[4]NO_2\end{cases}$

wird durch Nitriren von *m*-Nitrotoluol erhalten. Es schmilzt bei 60°.

δ-Dinitrotoluol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NO_2,\\[5]NO_2\end{cases}$

entsteht nach Städel[3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinitro-*o*-toluidin oder Dinitro-*p*-toluidin in alkoholischer Lösung.

Es schmilzt bei 92 bis 93°.

Trinitrotoluole.

Wird Toluol oder die daraus erhaltenen α- und β-Dinitrotoluole mit Salpetersäure und Schwefelsäure längere Zeit gekocht, so bildet sich das bei 82° schmelzende, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende α-Trinitrotoluol[4]). Dasselbe hat die Konstitution $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NO_2.\\[4]NO_2\\[6]NO_2\end{cases}$

Mit Kohlenwasserstoffen, Anilin oder Dimethylanilin liefert es nach P. Hepp[5]) molekulare Verbindungen.

Das bei 112° schmelzende β-Trinitrotoluol und das bei 104° schmelzende γ-Trinitrotoluol werden durch Nitriren von *m*-Nitrotoluol dargestellt.

---

[1]) S. Literatur des α-Dinitrotoluols, ferner Städel, Ann. (1884) **225**, 384; Ber. (1884) **17**, Ref. 524; Ullmann, Ber. (1884) **17**, 1957. — [2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1870) **155**, 25. — [3]) Ber. (1881) **14**, 901. — [4]) Wilbrand, Ann. (1863) **128**, 178; Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1870) **155**, 26; Tiemann, Ber. (1870) **3**, 217. — [5]) Ber. (1880) **13**, 2347; (1883) **16**, 234; Ann. (1882) **215**, 364.

Nitroxylole.

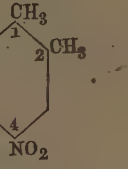
Mononitroxylole: $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$.

Der Theorie nach sind aus den drei Xylolen sechs Mononitroxylole darstellbar. Von diesen sind fünf bekannt, und zwar entstehen zwei derselben bei der Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Xylol, zwei auf dieselbe Weise aus *m*-Xylol und eins aus *p*-Xylol. Da nun das rohe Xylol, wie es im Grossen auf Xylidin verarbeitet wird, ein Gemenge der drei Xylole ist, so müssen auch in dem rohen Nitroxylol diese fünf Mononitroxylole enthalten sein. Durch Reduktion gehen die Nitroxylole in Amidoxylole (Xylidine) über. Als Reduktionsmittel wendet man am besten Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure oder Schwefelsäure an, bei Benutzung von Salzsäure entstehen Chlorxylidine.

a) Nitro-*o*-xylole[1]).

Darstellung. Wird *o*-Xylol allmälig in 8 bis 10 Thle. kalt gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen, so entsteht ein Gemenge von α- und β-Nitro-*o*-xylol und zwar vorwiegend die α-Verbindung. Nitrirt man jedoch mit Salpeterschwefelsäure (100 Thle. Xylol mit 100 Thln. Salpetersäure von 41° B. und 200 Thln. Schwefelsäure von 66° B.), so bilden sich etwa $^2/_3$ β- und $^1/_3$ α-Nitro-*o*-xylol. Das Rohprodukt wird nach dem Waschen mit kohlensaurem Ammoniak mit Wasserdampf destillirt und das übergegangene Oel abgekühlt. Dabei scheidet sich das (α) Nitro-*o*-xylol in Krystallen aus und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

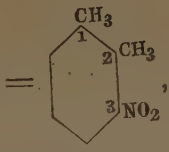
α-Nitro-*o*-xylol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\\[4]NO_2\end{cases}$ =



Dieses Nitroxylol ist in eiskaltem Alkohol nur mässig löslich, oberhalb seines Schmelzpunktes aber mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden, glasglänzenden, hellgelben Prismen, die bei 29° schmelzen. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es unter geringer Zersetzung bei 258°, unter einem Druck von 580 mm ganz unzersetzt bei 248° (Thermometerfaden im Dampf). Bei 30° besitzt es das specif. Gew. 1,139. Durch Reduktion geht es in das α-Amido-*o*-xylol über.

---

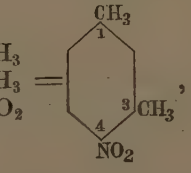
[1]) O. Jacobsen, Ber. (1884) **17**, 160; Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2669.

β-Nitro-*o*-xylol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\\[3]NO_2\end{cases}$ =  ,

ist flüssig und siedet bei 250°. Reduktionsmittel führen es in β-Amido-*o*-xylol über.

b) Nitro-*m*-xylole.

m-Xylol liefert bei dem Behandeln mit Salpetersäure zwei isomere Nitroxylole, welche sich durch fraktionirte Destillation ziemlich trennen lassen. Als Hauptprodukt entsteht das 1 . 3 . 4-Nitroxylol (α-), in kleinerer Menge wird die β-Verbindung gebildet.

α-Nitro-*m*-xylol[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[4]NO_2\end{cases}$ =  ,

entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Nitroxylol neben der isomeren β-Verbindung. Von der letzteren wird es durch fraktionirte Destillation getrennt. Das bei 225° siedende β-Nitro-*m*-xylol findet sich besonders in den bei 222 bis 227° destillirenden Antheilen, während das α-Nitro-*m*-xylol aus den höher, bei ca. 235 bis 240° siedenden Portionen zu isoliren ist. Es bildet sich ferner, wenn man in dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Darstellung. *m*-Xylol wird sehr allmählig in die dreifache Menge abgekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen, das Produkt wiederholt mit Wasser und verdünnter Lauge gewaschen und zunächst mit Wasserdampf, dann nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Kohlensäurestrome destillirt (W. Harmsen).

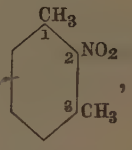
Das α-Nitro-*m*-xylol bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe Flüssigkeit. Es siedet bei 238° (im Dampf bei 744 mm bei 245,5°). Nach Harmsen[2]) wird es bei — 20° noch nicht fest. Letztere Angabe bezieht sich aber wohl auf ein Gemenge von

---

[1]) W. Harmsen, Ber. (1880) **13**, 1558; Nölting und Collin, Ber. (1884) **17**, 265; Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2429. — [2]) Ber. (1880) **13**, 1558.

α-Nitro-*m*-xylol mit der isomeren β-Verbindung, da Tawildarow[1]) durch Elimination der Amidogruppe in dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin aus dem bei 93° schmelzenden Dinitro-*m*-xylol, ein mit α-Nitro-*m*-xylol offenbar identisches Nitroxylol erhielt, das bei + 2° schmolz. Das spec. Gew. des letzteren war bei 17,5° 1,126; nach Grevingk 1,135 bei 15°. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht die bei 211° schmelzende Nitrotoluylsäure[1]). Reduktionsmittel führen es in α-Amido-*m*-xylol über, welches das Hauptprodukt des technischen Xylidins bildet.

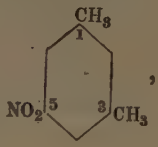
β-Nitro-*m*-xylol: $C_6H_3\{[1]CH_3\,[3]CH_3\,[2]NO_2$ =



,

bildet sich nach Nölting und Forel[2]) in kleiner Menge neben der isomeren α-Verbindung beim Nitriren von *m*-Xylol mit Salpetersäure und Schwefelsäure und wird von dem letzteren durch häufiges Fraktioniren getrennt. Es findet sich hauptsächlich in den bei 222 bis 227° übergehenden Theilen. Völlig rein wird es nach Grevingk[3]) aus dem bei 78° schmelzenden Nitroxylidin erhalten. Es ist flüssig und siedet bei 225°. Das specif. Gew. war 1,112 bei 15°. Bei der Reduktion geht es in β-*m*-Xylidin über.

γ-Nitro-*m*-xylol: $C_6H_3\{[1]CH_3\,[3]CH_3\,[5]NO_2$ =



,

konnte bisher nicht durch direktes Nitriren von *m*-Xylol erhalten werden. Es wird nach Wroblewsky[4]) aus der Acetylverbindung des α-Amido-*m*-xylols dargestellt.

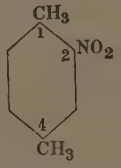
Darstellung. Die bei 128° schmelzende Acetylverbindung wird mit einer Mischung aus 4 Mol. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,52 und 1 Vol. roher Salpetersäure in das bei 172 bis 173° schmelzende Nitroacetxylidid umgewandelt. Letzteres scheidet sich beim Eingiessen der salpetersauren Lösung in Eis aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Beim mehrstündigen Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade

---

[1]) Centr. 1870, 613; Zeitschr. (1870) N. F. 6, 418; Ber. (1870) 3, 869. — [2]) Ber. (1885) 18, 2675. — [3]) Ber. (1884) 17, 2430. — [4]) Ann. (1881) 207, 92; vergl. A. Thöl, Ber. (1885) 18, 360. Nölting und Forel, Ber. (1885) 18, 2678.

geht das Nitroacetxylidid in Lösung und zersetzt sich dabei in Nitroxylidin und Essigsäure. Wird die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das feste Nitroxylidin aus. Dasselbe lässt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen und krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 70° schmelzenden Nadeln. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure, so entsteht das symmetrische Nitroxylol, welches sich durch Kochen mit Natronlauge und Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf reinigen lässt.

Das Nitroxylol krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen, weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen, und siedet bei 263° (Thermometerfaden im Dampf). Bei der Reduktion geht es in γ-Amido-*m*-xylol über. Wird es (10 Thle.) mit Kaliumdichromat (44 Thle.) und Schwefelsäure (55 Thle., verdünnt mit 2 Vol. Wasser) oxydirt, so entsteht eine Nitroisophtalsäure (Wroblewsky[1]).

c) Nitro-*p*-xylol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\\[2]NO_2\end{cases}$ = 

Das einzige der Theorie nach mögliche Nitro-*p*-xylol entsteht, wenn man nach Jannasch[2]) 5 Thle. rauchende Salpetersäure auf 2 Thle. *p*-Xylol unter Abkühlung mit Eis einwirken lässt. Das durch Destillation mit Wasserdampf von höheren Nitroprodukten gereinigte Produkt bildet ein schwach gelbliches, bei 239° (Th. im Dampf bei 739 mm Ba.) siedendes Oel, welches bei 15° das specif. Gew. 1,132 besitzt.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in zwei isomere Dinitro-*p*-xylole. Durch Reduktionsmittel wird es in Amido-*p*-xylol umgewandelt.

Dinitroxylole und Trinitroxylole.

Derivate des *o*-Xylols[3]).

Wird *o*-Xylol mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt, so entsteht ein Nitroprodukt, das anfangs flüssig ist und erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle konnte durch mehrmaliges Behandeln mit der Mischung der

---

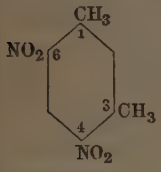
[1]) Ber. (1882) **15**, 1022; nach A. Thöl, Ber. (1885) **18**, 361, entsteht zunächst eine Nitro-*m*-toluylsäure, welche bei 167° schmilzt. — [2]) Ann. (1875) **176**, 55; vergl. Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2680. — [3]) O. Jacobsen, Ber. (1877) **10**, 1013; vergl. Wroblewsky, Ann. (1881) **207**, 100.

Säuren und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht über 52 bis 55° erhöht werden.

Dinitro-*m*-xylole.

Zusammens. 48,98 Proc. C; 4,08 Proc. H; 14,82 Proc. N.

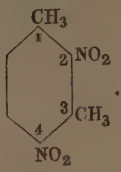
Wird *m*-Xylol mit überschüssiger Salpetersäure allein nitrirt, so entsteht nur ein bei 93° schmelzendes Dinitroxylol[1]) von der Konstitution:



, welches wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol löslich ist und aus diesen Lösungsmitteln in langen, farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt. Durch partielle Reduktion liefert es ein bei 123° schmelzendes Nitroxylidin, aus welchem durch Elimination der Amidogruppe *α*-Nitro-*m*-xylol entsteht. Werden beide Nitrogruppen reducirt, so entsteht das bei 104° schmelzende Xylylendiamin.

Ein Gemisch von koncentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es in das bei 177° schmelzende Trinitro-*m*-xylol.

Wird jedoch *m*-Xylol durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt, so bildet sich neben dem als Hauptprodukt entstehenden bei 93° schmelzenden Dinitro-*m*-xylol mehr oder weniger einer isomeren, bei 82° schmelzenden Verbindung[2]). Die beste Ausbeute (25 Proc. des Gesammtgemisches) an der letzteren wird erhalten, wenn man 1 Thl. Xylol mit 7 Thln. Schwefelsäure von 66° B. und 3 Thln. Salpetersäure von 48° B. bei etwa 3 bis 6° behandelt. Das bei 82° schmelzende Dinitroxylol ist viel löslicher in Alkohol und Eisessig als das Isomere und wird von letzterem durch wiederholte Krystallisation getrennt. In reinem Zustande bildet es schuppenförmige Blättchen. Da es beim weiteren Nitriren in das bei 177° schmelzende Trinitroxylol übergeht, welches auch aus der bei 93° schmelzenden isomeren Verbindung entsteht, so besitzt es die Konstitution:



.

Reduktionsmittel verwandeln es zunächst in ein bei 78° schmelzendes Nitroxylidin, aus welchem durch Elimination der Amidogruppe *β*-Nitro-*m*-xylol entsteht. Bei weiterer Reduktion mit Zinn und Salzsäure bildet sich das bei 64° schmelzende Xylylendiamin.

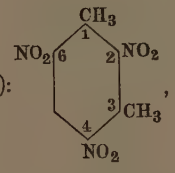
---

[1]) Luhmann, Ann. (1867) **144**, 274; Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. (1868) **147**, 16, 18; Fittig und Velguth, Ann. (1868) **148**, 4; E. Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2423. — [2]) Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2423.

Dinitro-*p*-xylole[1]).

p-Xylol wird schon theilweise in der Kälte, rasch und vollständig bei gelindem Erwärmen in ein Gemenge von drei Dinitroverbindungen übergeführt, welche sich durch oft wiederholte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Zuerst scheidet sich das bei 147 bis 148° schmelzende *p*-Dinitro-*p*-xylol aus. Das schwer lösliche *m*-Dinitro-*p*-xylol krystallisirt in zolllangen, sehr dünnen und leicht zerbrechlichen, farblosen Nadeln, die bei 124° schmelzen. Reduktionsmittel führen es in ein bei 96° schmelzendes Nitroxylidin über. Das in Alkohol leichter lösliche *o*-Dinitro-*p*-xylol bildet ziemlich grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die bei 94° schmelzen. Es ist sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol löslich. Die beiden letzteren isomeren Verbindungen bilden sich nahezu in gleicher Menge. Sie krystallisiren aus Eisessig oder Benzol zusammen in einer Doppelverbindung (aus äquivalenten Mengen bestehend), die bei 99,5° schmilzt. Durch weiteres Nitriren liefern beide dasselbe Trinitro-*p*-xylol.

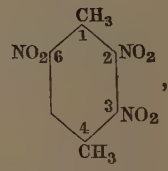
Trinitro-*m*-xylol[2]):



,

entsteht durch Nitriren der bei 93° und bei 82° schmelzenden Dinitro-*m*-xylole mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Trinitro-*p*-xylol[3]): $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ =



,

wird durch Nitriren von *p*-Xylol, Nitro-*p*-xylol oder den beiden Dinitro-*p*-xylolen mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten. Es ist in Alkohol etwas leichter löslich als das Trinitro-*m*-xylol und krystallisirt in langen, farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln.

---

[1]) Fittig und Glinzer, Ann. (1865) **133**, 48; (1865) **136**, 307; Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. (1868) **147**, 17; Jannasch und Stünkel, Ber. (1881) **14**, 1146; vergl. Ber. (1882) **15**, 2302 und 2304; E. Lellmann, Ann. (1885) **228**, 250; Ber. (1885) **18**, Ref. 327; E. Nölting und C. Geissmann, Ber. (1886) **19**, 144. — [2]) Bussenius und Eisenstuck, Ann. (1860) **113**, 165; Beilstein, Ann. (1865) **133**, 45; Luhmann, Ann. (1867) **144**, 274; Fittig und Velguth, Ann. (1868) **148**, 4; Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2424 — [3]) Fittig und Glinzer, Ann. (1865) **136**, 309.

o-Nitrophenylacetylen: $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}C{\equiv}CH, NO_2$,

entsteht nach Baeyer[1]) beim Kochen von *o*-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser am Rückflusskühler oder beim Erhitzen auf 150° und wird zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt in farblosen, bei 81 bis 82° schmelzenden Nadeln. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert es einen gelblichweissen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen schwach verpufft. Behandelt man das *o*-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme, so entsteht eine ölige, mit Wasserdampf flüchtige Base, welche auch bei der Reduktion des Indigos in der Küpe als Nebenprodukt entsteht. Wird die Kupferverbindung des *o*-Nitrophenylacetylens mit Ferricyankalium oxydirt, so bildet sich Di-*o*-nitrodiphenyldiacetylen.

Nitroderivate des Diphenyls.

o-Nitrodiphenyl[2]): $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}C_6H_5, NO_2$, wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Nitrodiphenyls erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, in grossen dünnen Blättern oder dicken Tafeln, welche bei 37° schmelzen und bei 320° destilliren. Reduktionsmittel führen es in *o*-Amidodiphenyl über.

p-Nitrodiphenyl[3]): $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}C_6H_5, NO_2$,

entsteht neben der vorigen Verbindung bei der Einwirkung einer zur Bildung des Mononitroderivates nöthigen Menge Salpetersäure auf Diphenyl in essigsaurer Lösung.

Darstellung. Man löst 5 Thle. Diphenyl in 10 Thln. Eisessig auf, versetzt mit 4 Thln. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,45 und erwärmt längere Zeit. Nach dem Erkalten scheidet sich das *p*-Nitrodiphenyl ab, während die Orthoverbindung in Lösung bleibt. Es wird durch Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in langen, feinen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Bei 340° (Thermometerfaden im Dampf) destillirt es unzersetzt. Von Chromsäure wird es zu *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt.

o-Nitro-*p*-nitrodiphenyl, Isodinitrodiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[2]NO_2 \\ |[1] \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{matrix}$,

entsteht beim Behandeln von *o*-Nitrodiphenyl, *p*-Nitrodiphenyl oder auch von Diphenyl mit überschüssiger rauchender Salpetersäure. Aus *p*-Nitro-

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 2259; vergl. ibid. (1882) **15**, 212. — [2]) Lüddens, Ber. (1875) **8**, 871; Ann. (1881) **209**, 341. — [3]) G. Schultz, ibid. (1874) **174**, 210; Osten, ibid. (1881) **209**, 340.

diphenyl und aus Diphenyl wird dabei gleichzeitig *p*-Nitro-*p*-nitrodiphenyl (s. u.) gebildet, von welchem das Isomere durch Ausziehen des Rohproduktes mit Alkohol getrennt wird. Es ist leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in langen, bei 93,5° schmelzenden Nadeln. Schwefelwasserstoff führt es in *o*-Nitro-*p*-amido-diphenyl über.

p-Nitro-*p*-nitrodiphenyl[1]): $\begin{matrix} C_6H_4[4]NO_2 \\ | \ [1] \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{matrix}$.

Dieser Körper entsteht neben der isomeren Ortho-para-verbindung bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf *p*-Nitrodiphenyl oder Diphenyl.

Darstellung. Man trägt 3 Thle. gepulvertes Diphenyl allmälig in ein Gemenge von 6 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. koncentrirter Schwefelsäure ein und kocht die erhaltene Lösung einige Zeit. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe wird mit Wasser versetzt, gekocht, abfiltrirt und einige Male mit siedendem Alkohol ausgezogen. Hierbei geht das Isodinitrodiphenyl (s. o.) in Lösung, während das Di-para-nitrodiphenyl zum grössten Theil ungelöst bleibt.

Das Di-*p*-nitrodiphenyl ist in Wasser unlöslich, von kaltem Alkohol wird es wenig, von kochendem Alkohol schwer aufgenommen und krystallisirt aus demselben in langen, bei 233° schmelzenden Nadeln. Schwefelwasserstoff reducirt es zu *p*-Nitro-*p*-amidodiphenyl, mit Zinn und Salzsäure entsteht Benzidin.

p-Brom-*o*-nitrodiphenyl[2]): $\begin{matrix} C_6H_4[4]Br \\ | \ [1] \\ C_6H_4[2]NO_2 \end{matrix}$, wird neben dem isomeren Diparaderivat bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Bromdiphenyl erhalten. Es entsteht auch, wenn man das durch Reduktion von Isodinitrodiphenyl bereitete Isonitroamidodiphenyl mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung überführt, die letztere in das Perbromid umwandelt und dieses durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt.

Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 65° schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wird es in *p*-Brombenzoësäure verwandelt.

p-Brom-*p*-nitrodiphenyl[3]): $\begin{matrix} C_6H_4[4]Br \\ | \ [1] \\ C_6H_4[4]NO_2 \end{matrix}$, bildet sich neben der soeben beschriebenen isomeren Verbindung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Bromdiphenyl und bei der Ersetzung der Amidogruppe des *p*-Amido-*p*-nitrodiphenyls durch Brom. Aus Toluol krystallisirt es in glänzenden, bei 173° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wird es in ein Gemenge von *p*-Brombenzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure übergeführt.

---

[1]) Ann. (1862) **124**, 276; (1874) **174**, 221. — [2]) Ibid. (1874) **174**, 220; (1881) **207**, 351. — [3]) Ann. (1874) **174**, 218.

α-Nitronaphtalin: $C_{10}H_7.NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]C(NO_2) = CH \\ [2]CH \quad\quad = CH\end{cases}$,

wurde von Laurent[1]) im Jahre 1835 entdeckt.

Mol.-Gew. 173.

Darstellung. a) 10 Thle. Naphtalin, 8 Thle. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 und 10 Thle. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,84 werden in einem Nitrobenzolapparat zusammengebracht. Nach dem Ablassen der Abfallschwefelsäure lässt man das Reaktionsprodukt in noch flüssigem Zustande unter Umrühren in kaltes Wasser fliessen, wodurch dasselbe erstarrt und durch Waschen mit Wasser und Alkali von Säuren befreit wird (C. Haeussermann[2]). b) Man lässt nach Piria[3]) ein Gemenge von 1 Thl. Naphtalin mit 5 bis 6 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,33 mehrere Tage in der Kälte stehen und rührt von Zeit zu Zeit um. Das Reaktionsprodukt wird dann abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, mit etwas Alkohol angerieben, abgesaugt und in Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Hierbei bleibt Dinitronaphtalin zurück. Aus dem Filtrat wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. c) 1 Thl. Naphtalin wird mit 1 Thl. Schwefelsäure und 5 bis 6 Thln. Salpetersäure zusammengebracht und 2 bis 3 Tage stehen gelassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um. Nach dem Ablassen der Säure wird das Reaktionsprodukt mit alkalischem, dann heissem, endlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und abgepresst (A. Wurtz[4]).

Das α-Nitronaphtalin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol. 100 Thle. Alkohol (von 87,5 Proc.) lösen bei 15° 2,81 Thle. Nitronaphtalin. Es bildet lange, feine, gelbe, glänzende, bei 61° schmelzende Nadeln und siedet bei 304°. Das specif. Gew. beträgt 1,331 bei 4°. Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure geht es in die bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure[5]) über. Saure Reduktionsmittel verwandeln es in α-Naphtylamin. Wird das α-Nitronaphtalin bei Gegenwart von Wasser und Luft mit Kali und Kalk erhitzt, so entsteht α-Nitro-α-naphtol. Beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht nach Jaworsky Azoxynaphtalin: $(C_{10}H_7N)_2O$. Wird α-Nitronaphtalin mit Zinkstaub erhitzt, so wird ein Körper[6]) gebildet, der früher für Azonaphtalin gehalten wurde. Derselbe krystallisirt in gelben, bei 280° schmelzenden Nadeln, welche in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

---

[1]) Gmelin, Handbuch der organischen Chemie (4. Aufl. 1862) **4**, 78. — [2]) Die Industrie der Theerfarbstoffe (Stuttgart 1881), S. 67. — [3]) Ann. (1851) **78**, 32; vergl. Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1873) **169**, 81. — [4]) *Progrès de l'Industrie des matières colorantes artificielles*, Paris 1876, 152. — [5]) Guareschi, Ber. (1877) **10**, 294; Beilstein und Kurbatow, Ann. (1880) **202**, 218. — [6]) Doer, Ber. (1870) **1**, 291; (1877) **10**, 772; Klobukowski, ibid. (1877) **10**, 573.

β-Nitronaphtalin: $C_{10}H_7.NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CH = C.NO_2\\ \quad\quad\quad\quad |\\ [2]CH = CH\end{cases}$,

wurde neuerdings von E. Lellmann und A. Remy[1]) durch Behandeln des bei 144° schmelzenden γ-Nitronaphtylamins mit salpetriger Säure dargestellt. Es ist leicht in Alkohol, Eisessig oder Aether löslich und krystallisirt in gelben, bei 79° schmelzenden Nadeln. Mit Wasserdampf ist es flüchtig. Durch Reduktion mit Zink und Eisessig wird es in β-Naphtylamin verwandelt.

Dinitronaphtaline.

Bei der Einwirkung von überschüssiger, starker Salpetersäure auf Naphtalin wird ein Gemenge von *A*- und *B*-Dinitronaphtalin[2]) erhalten. Ein isomerer Körper[3]) (*Γ*-Dinitronaphtalin), welcher bei 144° schmilzt, entsteht, wenn man die Amidogruppe des Dinitro-α-naphtylamins aus Acet-α-naphtalid durch Wasserstoff ersetzt. In dem letzteren nehmen die beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung wie im Dinitro-α-naphtol ein.

A-Dinitronaphtalin:
$$\begin{array}{l}CH = \quad CH \quad - C - C(NO_2) = CH\\ \quad | \qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \|\\ CH = C(NO_2) - C - \quad CH \quad = CH\end{array}.$$

Darstellung. Man lässt 100 g Naphtalin mit 310 ccm roher Salpetersäure einen Tag stehen. fügt 160 ccm Schwefelsäure hinzu und erhitzt das Gemenge einen Tag auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa vorhandenes Mononitronaphtalin zu entfernen. Hierauf wird der Rückstand mit kaltem Aceton ausgewaschen und dann so lange wiederholt mit Aceton ausgekocht, bis der Schmelzpunkt auf 210 bis 212° gestiegen ist. Hierdurch wird das *B*-Dinitronaphtalin entfernt. An Stelle des Acetons kann man auch Chloroform, Benzol oder Eisessig anwenden. Schliesslich wird das zurückbleibende *A*-Dinitronaphtalin aus Xylol umkrystallisirt.

Das *A*-Dinitronaphtalin ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Benzol löslich. In allen übrigen üblichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich, ebenso auch in kalter, roher Salpetersäure. Aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium geht es zuerst in Nitroamidonaphtalin (Schmelzp. 118 bis 119°), dann in Naphtylendiamin (Schmelzp. 189,5°) über. Wird es ca. 8 Stunden mit 15 bis 20 Thln. rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht *A*-Trinitro-

---

[1]) Ber. (1886) **19**, 236. — [2]) Laurent, Gmelin's Handbuch der organischen Chemie (1862) **4**, 81; Marignac, Ann. (1841) **38**, 2; Troost, Jahresb. 1861, 644; Darmstädter und Wichelhaus, Ann. (1869) **152**, 301; Aguiar, Ber. (1870) **3**, 27; (1872) **5**, 370; Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1873) **169**, 83; Beilstein und Kurbatow, ibid. (1880) **202**, 219. — [3]) Liebermann und Hammerschlag, ibid. (1877) **183**, 274.

naphtalin [1]) (Schmelzp. 122°). Bei kurzem Kochen mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure bildet sich *Γ*-Trinitronaphtalin (Schmelzp. 147°), bei mehrstündigem Kochen mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure *A*-Tetranitronaphtalin (Schmelzp. 259°).

B-Dinitronaphtalin: $C_{10}H_6(NO_2)_2$,

krystallisirt in rhombischen, bei 170° schmelzenden Tafeln. Es ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere *A*-Derivat. 100 Thle. Chloroform lösen bei 19° 1,096 Thle., 100 Thle. Alkohol (von 88 Proc.) 0,1886 Thle. *B*-Dinitronaphtalin. Wird das letztere mit rauchender Salpetersäure längere Zeit gekocht, so entsteht *B*-Trinitronaphtalin (Schmelzp. 218°), welches beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in *B*-Tetranitronaphtalin (Schmelzp. 200°) übergeht.

Da beim Erhitzen des *B*-Dinitronaphtalins mit verdünnter Salpetersäure Dinitrophtalsäure entsteht, so befinden sich die beiden Nitrogruppen des ersteren wahrscheinlich in einem Benzolrest.

Tetranitro-*α*-Bromnaphtalin [2]): $C_{10}H_3\begin{cases}(NO_2)_4\\[\alpha]Br\end{cases}$.

Darstellung. 3 Thle. Monobromnaphtalin werden in 12 Thle. rauchende Salpetersäure vorsichtig eingetragen; nach längerer Einwirkung verdünnt man das Reaktionsprodukt mit viel Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Nitroprodukte genügend mit Wasser aus. Es ist vortheilhaft, die so erhaltenen Körper mit Ligroïn, Benzol, Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten zu waschen, um Nebenprodukte zu entfernen. Das so erzeugte Dinitroderivat des Bromnaphtalins wird in die achtfache Menge einer Mischung von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und einige Zeit erwärmt. Dann wird die ganze Masse in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und von Wasser möglichst befreit. Man erhält ein Gemenge isomerer Tetranitrobromnaphtaline, von denen das in Heliochrysin (s. d.) übergehende sich durch grössere Löslichkeit in verschiedenen Medien, z. B. Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton u. s. w. auszeichnet und leicht isolirt werden kann.

Mit Alkalien liefert es Tetranitro-*α*-naphtol, bei der Einwirkung von Ammoniak wird das Bromatom durch die Amidogruppe ersetzt.

---

[1]) Aguiar, Ber. (1872) 5, 897. — [2]) D. R.-P. 14 954 der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning, vom 17. December 1880. (Erloschen). Ber. (1881) 14, 2078.

Elftes Kapitel.

Aminbasen. Allgemeine Betrachtungen über die Aminbasen. — Primäre Amine. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der primären Amine. — Specielle Beschreibung der primären Amine.

5. Die Aminbasen.

Allgemeine Betrachtungen über die Aminbasen.

Geschichte. Im Anfange dieses Jahrhunderts gelang es Sertürner, aus dem Opium eine krystallinische, stickstoffhaltige Substanz, das Morphin zu isoliren, welche ähnliche Eigenschaften wie das Ammoniak besass, rothe Lackmustinctur bläute und mit Säuren gut charakterisirte Salze lieferte. Diese Beobachtungen gaben den Anstoss zu einer Reihe von Arbeiten über in den Pflanzen vorkommende basische Verbindungen, wobei Strychnin, Brucin, Chinin und andere sogenannte Alkaloïde dargestellt und näher untersucht wurden. Die ersten künstlichen organischen Basen wurden 1826 von Unverdorben aus dem Dippel'schen Oel und von Runge aus dem Theeröl abgeschieden. Aber erst 1842 entdeckte Zinin[1]) eine allgemeine Reaktion, um organische Basen künstlich darzustellen, indem er Kohlenwasserstoffe in Nitroverbindungen verwandelte und letztere der Reduktion unterwarf. Genauer wurden die Basen später von A. Wurtz (1848) und A. W. Hofmann[2]) studirt und zwar von ersterem besonders die Aminbasen; A. W. Hofmann entdeckte 1849 die Imid- und Nitrilbasen, 1851 die Ammoniumverbindungen.

Konstitution der Aminbasen. Die organischen stickstoffhaltigen Basen oder Amine entstehen, wenn der Rest des Ammoniaks NH_2, Amid oder Amidogruppe genannt, an Stelle von Wasserstoffatomen in Kohlenwasserstoffen tritt. Ist nur ein Wasserstoffatom ersetzt, so spricht man von Monaminen, sind zwei vertreten, von Diaminen, bei dreien von Triaminen u. s. w.

---

[1]) Ann. (1842) **44**, 283. — [2]) Ibid. (1843) **45**, 250; (1843) **47**, 37; (1845) **53**, 1, 427; (1846) **57**, 265; besonders: (1848) **66**, 129; (1848) **67**, 61, 129; (1849) **70**, 129; (1850) **73**, 180; (1850) **74**, 1, 33, 117; (1850) **75**, 356; (1851) **78**, 253; (1851) **79**, 11.

Die einfachsten Repräsentanten dieser Art sind in der Reihe der Fettkörper und aromatischen Substanzen:

Methylamin . . $CH_3.NH_2$ und Anilin . . . . $C_6H_5.NH_2$,
Aethylendiamin . $C_2H_4(NH_2)_2$ und Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$,
Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$.

Bei den fett-aromatischen Körpern können sowohl Wasserstoffe des Benzolrestes als auch der Seitenkette durch die Amidogruppe ersetzt sein. Auf diese Weise entstehen isomere Basen. Das Toluol z. B. liefert in dem ersteren Falle das Toluidin: $C_6H_4(NH_2).CH_3$, im zweiten das isomere Benzylamin: $C_6H_5.CH_2.NH_2$. Hierbei muss nun gleich bemerkt werden, dass nach unseren heutigen Erfahrungen nur solche Diamine und Triamine aromatischer und fett-aromatischer Kohlenwasserstoffe existiren, deren Amidogruppen mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sind. Es ist bisher nicht gelungen, einen Körper von der Formel $C_6H_5.CH(NH_2)_2$ oder $C_6H_5.C(NH_2)_3$ in freiem Zustande darzustellen.

Andererseits kann man die organischen Basen als Ammoniak: NH_3, resp. dessen Hydroxylverbindung $NH_4.OH$ oder dessen Salze, z. B. NH_4Cl, auffassen, in welchen ein, zwei, drei oder vier Wasserstoffatome durch Radikale vertreten sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus unterscheidet man:

I. Primäre Basen oder Aminbasen. Dieselben enthalten die einwerthige Amidogruppe NH_2.

II. Sekundäre Basen oder Imidbasen; in denselben ist die zweiwerthige Imidogruppe NH vorhanden.

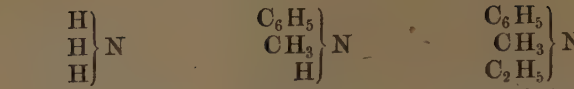
III. Tertiäre Basen oder Nitrilbasen, in welchen alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radikale vertreten sind.

IV. Die quartären Basen oder Ammoniumbasen leiten sich von dem Ammoniumhydroxyd oder den Ammoniaksalzen durch Ersatz der vier Wasserstoffatome durch Radikale ab.

Für die drei ersten Klassen von Basen sind Repräsentanten bekannt, in welchen aromatische Radikale ein bis drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzen:

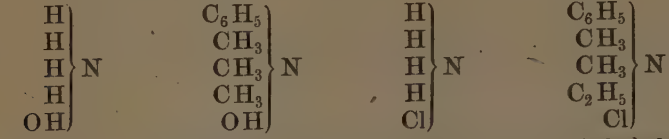
$H\}N$	$C_6H_5\}N$	$C_6H_5\}N$	$C_6H_5\}N$
$H\}$	$H\}$	$H\}$	$C_6H_5\}$
$H\}$	$H\}$		$C_6H_5\}$
(Ammoniak)	(Anilin)	(Diphenylamin)	(Triphenylamin).

Ausserdem giebt es auch Imidbasen und Nitrilbasen, welche gleichzeitig aromatische Radikale und Radikale der Fettreihe enthalten. Solche Basen werden auch als gemischte Imide oder gemischte Nitrilbasen bezeichnet.



(Ammoniak) (Methylanilin) (Methyläthylanilin).

Ammoniumbasen, welche nur aromatische Radikale enthalten, kennen wir bisher noch nicht, sondern nur solche, welche gleichzeitig Radikale der aromatischen und der Fettreihe enthalten.



(Ammonium-hydroxyd) (Trimethylphenyl-ammoniumhydroxyd) (Ammonium-chlorid) (Dimethyläthylphenyl-ammoniumchlorid).

Je nachdem die Amidogruppe nun einmal oder mehrmals an Stelle von Wasserstoff in die Kohlenwasserstoffe eingetreten ist, spricht man von primären Monaminen, primären Diaminen, primären Triaminen u. s. w. In ganz analoger Weise unterscheidet man bei den Imidbasen, Nitrilbasen oder Ammoniumverbindungen sekundäre oder tertiäre Monamine, Diamine, Triamine u. s. w., Monoammoniumverbindungen, Diammoniumverbindungen u. s. w. Ausserdem kann es natürlich Diamine, Triamine etc. geben, welche gleichzeitig primäre und sekundäre oder tertiäre Basen oder Ammoniumverbindungen oder gleichzeitig sekundäre und tertiäre Basen oder Ammoniumverbindungen, oder tertiäre Basen und Ammoniumverbindungen sind. Hieraus geht hervor, dass die Zahl der organischen Basen überaus gross sein muss. Diese wird aber bei den aromatischen Körpern noch sehr erheblich dadurch vermehrt, dass wegen der in der aromatischen Reihe vorkommenden Isomerien die meisten Verbindungen wieder in verschiedenen Modifikationen auftreten können.

Einige aromatische Basen gehören zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien für die künstlichen organischen Farbstoffe, von denen mehrere Klassen als Salze von organischen Basen zu betrachten sind. Aus diesem Grunde müssen im Folgenden diese Basen besonders ausführlich besprochen werden. Zu den primären Monaminen gehören z. B. folgende Verbindungen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin und deren zahlreiche Derivate. Von den primären Diaminen möge hier das Phenylendiamin und Toluylendiamin genannt sein. Als primäres Triamin ist das Triamidobenzol zu betrachten. Sekundäre Monamine sind: Monomethylanilin, Diphenylamin und Benzylanilin, tertiäre Monamine: Dimethylanilin,

Methyldiphenylamin und Benzyldiphenylamin. Ein tertiäres Diamin ist das Tetramethyl-*p*-phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$. Die Zwischenglieder zwischen dem letzteren und dem *p*-Phenylendiamin können gleichzeitig primäre und sekundäre oder tertiäre oder gleichzeitig sekundäre und tertiäre Diamine sein. Erwähnt mögen sein das *p*-Amidodimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\[4]NH_2\end{cases}$, welches gleichzeitig primär und tertiär und das Trimethyl-*p*-phenylendiamin, welches gleichzeitig sekundär und tertiär ist. Von den Farbstoffen gehören Fuchsin zu den primären, Anilinblau zu den sekundären, Malachitgrün und Hexamethylviolett zu den tertiären Basen, Safranin wahrscheinlich zu den Ammoniumverbindungen.

Ausser den genannten einfachen existiren noch mehrere Klassen von Basen, welche eine komplicirtere Zusammensetzung haben und von den übrigen durch besondere Namen unterschieden werden. Zu den wichtigsten derartigen Verbindungen gehören die Amidine und Anhydrobasen, die Hydrazine, die Alkine und die Pyridin- und Chinolinbasen.

Unter Amidinen versteht man nach Wallach Basen, welche die im Guanidin vorhandene Gruppe $-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$ enthalten:

$CH_3 . C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$ (Acetamidin) $\qquad$ $C_6H_5 . C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$ (Benzamidin).

Nur Kohlenwasserstoffe der Fettkörperreihe und der fett-aromatischen Reihe können derartige Basen bilden. Jedoch sind bei den aromatischen Verbindungen Substitutionsprodukte von Amidinen bekannt, nämlich die sogenannten Anhydrobasen, welche aus Diaminen der Orthoreihe entstehen, z. B. das Aethenylphenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\[2]N\end{cases}C . CH_3$, welches man als ein Phenylenderivat des Acetamidins: $CH_3 . C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$, betrachten kann.

Die Hydrazine[1]) enthalten die Gruppe $= N - NH_2$. Man unterscheidet zwei Arten derselben. Die einen (primäre Hydrazine) entstehen durch Reduktion der Diazoverbindungen und besitzen

[1]) Ann. (1878) **190**, 67; (1879) **199**, 181; Ber. (1875) **8**, 587; (1878) **11**, 2006; (1883) **16**, 2976; (1884) **17**, 572, 2841.

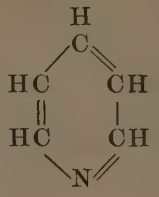
daher die Konstitution $R \cdot NH - NH_2$, die anderen (sekundäre Hydrazine) werden durch Reduktion der Nitrosamine: $RR' \cdot N - NO$ erhalten, und kommt ihnen daher die Konstitution $RR' \cdot N - NH_2$ zu.

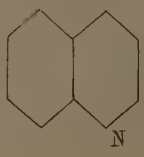
Alkine nannte Ladenburg[1]) Basen, welche durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin: $C_2H_4Cl(OH)$ auf sekundäre Basen entstehen.

Methylphenyläthylalkin: $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\C_2H_4 \cdot OH\end{matrix}$, siedet unter 110 mm Druck bei 218 bis 219°.

Phenyldiäthylalkin: $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4 \cdot OH\end{matrix}$, destillirt bei 267 bis 268,5°.

Die Pyridin- und Chinolinbasen bilden eine eigenthümliche Klasse von tertiären Monaminen. Ihr einfachstes Glied ist das im Steinkohlentheer vorkommende Pyridin: C_5H_5N, welchem die Konstitution:



zukommt. Diese Base kann demnach als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Die geschlossene, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom gebildete und durch das Schema ausgedrückte Kette wird jetzt gewöhnlich als Pyridinring bezeichnet. Dieser Pyridinring ist in sämmtlichen Pyridinderivaten vorhanden. Zu den letzteren gehört auch die umfangreiche Gruppe der Chinolinderivate. Die Konstitution des einfachsten Körpers dieser Art, die des Chinolins: C_9H_7N, wird durch das Schema:  ausgedrückt. Man kann diese

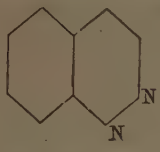
[1]) Ber. (1881) **14**, 1877, 2407; (1882) **15**, 1143; (1884) **17**, 675, 680.

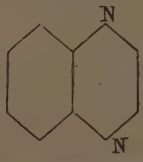
Base daher als Naphtalin auffassen, in welchem CH durch N ersetzt ist.

An die Pyridinbasen schliessen sich noch Basen an, welche als Benzolderivate betrachtet werden können, in welchen mehr als eine CH-Gruppe durch Stickstoffatome ersetzt sind. Hierzu sind unter anderen die Pyrimidine, Cinnoline und Chinoxaline zu rechnen.

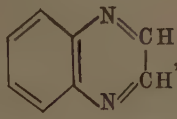
In den Pyrimidinen[1]) wird der Pyrimidinring:

angenommen.

Das Cinnolin selbst ist noch nicht bekannt, in seinen Derivaten[2]) soll der Cinnolinring:  existiren.

Chinoxaline nennt O. Hinsberg[3]) chinolinartige Basen, welche durch Kondensation von Glyoxal, Benzil, Phenanthrenchinon und ähnlichen Doppelketonen mit *o*-Diaminen entstehen, und welche den Chinoxalinring:  enthalten sollen.

Einige der bekanntesten Chinoxaline sind folgende:

Chinoxalin: $C_6H_4\begin{cases}[1]N = CH \\ [2]N = CH\end{cases}$ =  , entsteht aus Glyoxal und *o*-Phenylendiamin in wässeriger Lösung. Schmelzp. 27°; Siedep. 220 bis 223°.

Toluchinoxalin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3 \\ [3]N = CH \\ [4]N = CH\end{cases}$,

aus Toluylendiamin und Glyoxal, siedet bei 243 bis 244°; es ist flüssig.

---

[1]) Pinner, Ber. (1885) **18**, 759. — [2]) Ber. (1883) **16**, 677; (1884) **17**, 722. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1531; (1884) **17**, 318; (1885) **18**, 1228, 2870; vergl. J. Plöchl, Ber. (1886) **19**, 6; R. Leuckart, ibid. (1886) **19**, 174.

Methyloxytoluchinoxalin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]N = C\,.\,CH_3\\[4]N = C\,.\,OH\end{cases}$, entsteht aus Toluylendiamin und Brenztraubensäure; es schmilzt bei ca. 220°.

Diphenyltoluchinoxalin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]N = C\,.\,C_6H_5\\[4]N = C\,.\,C_6H_5\end{cases}$,

aus Benzil und Toluylendiamin, schmilzt bei 111°.

Diphenylentoluchinoxalin aus Phenanthrenchinon und Toluylendiamin schmilzt bei 212 bis 213°.

Von den stickstoffhaltigen Basen, welche aus den fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers dargestellt und auf Farbstoffe verarbeitet werden, spielen nur diejenigen eine Rolle und werden daher hier näher beschrieben werden, deren Stickstoffatome mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns verbunden sind. Diese zeigen in ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten sehr erhebliche Unterschiede von denjenigen Basen der fett-aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren Stickstoffatome mit Kohlenstoffatomen der Seitenkette vereinigt sind, und welche den Basen der Fettkörperreihe ganz analog sind.

Um diese Unterschiede hervorzuheben, sei daran erinnert, dass man die letzteren durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenderivate der Sumpfgaskohlenwasserstoffe erhalten kann.

$$\underset{\text{(Chloräthyl)}}{C_2H_5\,.\,Cl} + NH_3 = \underset{\text{(salzsaures Aethylamin)}}{C_2H_5\,.\,NH_2\,.\,HCl}.$$

In ganz analoger Weise wirkt das Ammoniak auf Halogenderivate von fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Halogenatome in der Seitenkette sich befinden, und erzeugt die entsprechenden Basen:

$$\underset{\text{(Chlorbenzyl)}}{C_6H_5\,.\,CH_2Cl} + NH_3 = \underset{\text{(salzs. Benzylamin)}}{C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,NH_2\,.\,HCl}.$$

Dagegen wirkt Ammoniak auf das dem Benzylchlorid isomere Chlortoluol: $C_6H_4Cl\,.\,CH_3$ nicht ein. Das Benzylamin kann ferner durch Destillation des Cyansäurebenzyläthers: $C_6H_5\,.\,CH_2NCO$, mit Aetzkali erhalten werden, in gleicher Weise wie das Aethylamin aus Cyansäureäthyläther. Es entsteht ferner durch Reduktion des Benzonitrils oder Thiobenzamids, analog wie Aethylamin aus Acetonitril und Thiacetamid. Da Cyansäureäther, Nitrile und Thiamide nur Derivate von fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen sein können, so können dem Anilin oder Toluidin analoge Basen nach diesen Methoden nicht erhalten werden.

Auch das Verhalten des Benzylamins und ähnlicher Verbindungen ist verschieden von dem derjenigen Basen, deren Stickstoffatome mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns vereinigt sind und ist dem des Methylamins

und anderer Basen der Fettreihe vergleichbar. Letztere sind weit stärker basische Körper als die entsprechenden aromatischen Stickstoffverbindungen. Während das Benzylamin, wie das Methylamin, rothes Lackmuspapier blau färbt und Kohlensäure aus der Luft anzieht, zeigt das isomere Toluidin keine alkalische Reaktion. Während Dimethylamin und Trimethylamin, Dibenzylamin und Tribenzylamin starke Basen sind, welche sich mit Säuren zu gut charakterisirten, beständigen Salzen vereinigen, lassen sich die Salze einiger sekundären aromatischen Basen, z. B. die der Diphenylamine, schon durch Wasser zersetzen. Das Triphenylamin liefert sogar mit Säuren keine Verbindungen. Von den tertiären aromatischen Basen sind nur solche in Säuren löslich, welche ausser den aromatischen Resten noch Radikale der Fettkörperreihe enthalten, z. B. das Dimethylanilin oder Methyldiphenylamin. Sehr charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten der Salze der aromatischen und fetten Basen gegen salpetrige Säure. Erstere liefern Diazoverbindungen, letztere Alkohole [1]).

$$\underset{\text{(salzs. Toluidin)}}{C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases}} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{(salzs. Diazotoluol)}}{C_6H_4\begin{cases}N=N.Cl\\CH_3\end{cases}},$$

$$\underset{\text{(salzs. Benzylamin)}}{C_6H_5.CH_2.NH_2.HCl} + HNO_2 = H_2O + \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH} + N_2.$$

I. Primäre Basen.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der primären Basen.

Bildung. 1. Die wichtigste und fast ausschliesslich angewendete Darstellungsmethode der primären Amidoverbindungen besteht in der Reduktion der Nitroderivate.

Nitrobenzol: $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_5NH_2$ (Amidobenzol).

Nach dieser Methode sind auch primäre Diamine und Triamine darstellbar, wenn man von Dinitrokörpern oder Trinitroderivaten ausgeht und dieselben mit stark reducirenden Mitteln behandelt.

$$\underset{\text{(Dinitrobenzol)}}{C_6H_4(NO_2)_2} + 6H_2 = 4H_2O + \underset{\text{(Phenylendiamin)}}{C_6H_4(NH_2)_2},$$

$$\underset{\text{(Trinitrophenol)}}{C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\OH\end{cases}} + 9H_2 = 6H_2O + \underset{\text{(Triamidophenol)}}{C_6H_2\begin{cases}(NH_2)_3\\OH\end{cases}}.$$

Als Zwischenprodukte erhält man aus den Dinitro- und Trinitrokörpern zunächst Nitroamidosubstitutionsprodukte:

---

[1]) Vergl. Ber. (1884) 17, 953.

$$\underset{\text{(Dinitrobenzol)}}{C_6H_4(NO_2)_2} + 3H_2 = 2H_2O + \underset{\text{(Nitranilin)}}{C_6H_4(NO_2)(NH_2)},$$

$$\underset{\text{(Trinitrophenol)}}{C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\OH\end{cases}} + 3H_2 = 2H_2O + \underset{\text{(Dinitroamidophenol)}}{C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\NH_2\\OH\end{cases}}.$$

Als Reduktionsmittel werden im Grossen meistens Eisen oder Zink (Zinkstaub) und Salzsäure oder Schwefelsäure, früher auch Eisen und Essigsäure, im Laboratorium auch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure oder Eisessig und Schwefelammonium angewendet.

a. Eisen und Salzsäure oder Essigsäure [Brimmeyer, Béchamp[1]]. Zur Reduktion des Nitrobenzols und anderer Nitrokörper benutzte man früher Eisen und Essigsäure als Reduktionsmittel, jetzt Eisen und Salzsäure, weil die letztere billiger ist und weniger Nebenprodukte (Acetverbindungen, Azoverbindungen und Aceton) liefert. Mit einer genügenden Menge Säure verläuft die Reaktion z. B. bei Nitrobenzol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NO_2 + 3Fe + 6HCl = 2H_2O + 3FeCl_2 + C_6H_5.NH_2,$$

resp.

$$C_6H_5.NO_2 + 3Fe + 6C_2H_4O_2 = 2H_2O + 3Fe(C_2H_3O_2)_2 + C_6H_5.NH_2.$$

Die von Béchamp angegebene Vorschrift verwendet jedoch viel weniger Säure, als diesen Gleichungen entspricht und liefert trotzdem eine gute Ausbeute an Anilin. Dieses kommt daher, dass dieselbe Menge Säure mehrmals zur Verwendung kommt, und der Theorie nach sogar unbegrenzte Mengen Nitrobenzol bei Gegenwart von genügend viel Eisen in Anilin verwandelt werden könnten. Bei der Einwirkung von Eisen auf Salzsäure (oder Essigsäure) bildet sich nämlich zunächst Wasserstoff und Eisenoxydulsalz. Beide reduciren einen Theil des Nitrobenzols zu Anilin, der Wasserstoff bildet Anilin und Wasser, das Eisenoxydulsalz Anilinsalz und Eisenoxyd. Das überschüssig vorhandene Eisen zerlegt hierauf das Anilinsalz und bildet Anilin, Eisenoxydulsalze und Wasserstoff, welche wieder auf neue Mengen Nitrobenzol einwirken. Die Endprodukte der Reaktion sind Anilin, Anilinsalz und Eisenoxyd (Eisenrückstände).

b. Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure wurden zuerst von A. W. Hofmann[2]) bei der Verwandlung des Nitrobenzols in Anilin angewendet. Das Zink wird hierbei am besten in Gestalt von Zinkstaub genommen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 3Zn + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Der Zinkstaub (oder Zinkrauch) wird bei der Gewinnung des Zinks aus Galmei und anderen Zinkerzen als Nebenprodukt gewonnen und besteht zum grössten Theil (bis zu 99 Proc.) aus fein zertheiltem metallischem Zink. Ausserdem enthält er Zinkoxyd und kohlensaures Zink und meistens Blei. Es können in ihm auch kleine Mengen von Eisen, Antimon und Arsen vorkommen. Ferner findet sich in einigen Zinkstaubsorten noch Kadmium. Der Zinkstaub ist ein sehr energisches Reduktionsmittel und wird vielfach im Laboratorium und im Grossbetriebe zu Reduktionen sowohl auf trockenem

[1]) Ann. (1854) 92, 402. — [2]) Ann. (1845) 55, 201.

als auch auf nassem Wege angewendet. Man kann ihn im Laboratorium z. B. benutzen, um Phenolen den Sauerstoff zu entziehen oder in Ketonen den Sauerstoff durch Wasserstoff zu ersetzen, indem man die genannten Substanzen mit Zinkstaub mischt und über eine erhitzte Lage von Zinkstaub leitet. Diese Methode ist öfters sehr geeignet, die Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, von denen die zu untersuchenden Phenole oder Ketone abstammen. Unter Anderem ist auf diese Weise von Gräbe und Liebermann ermittelt worden, dass das Alizarin (ein Dioxydiketon) ein Derivat des Anthracens ist. Häufiger dient der Zinkstaub zu Reduktionen auf nassem Wege. Z. B. wird er bei der Darstellung des Safranins zur Reduktion des Amidoazotoluols verwendet.

Bei der Werthbestimmung des Zinkstaubes, welche sich allein auf die Feststellung des Gehaltes an metallischem Zink erstreckt, ist es rathsam, einige Sorgfalt auf die Herstellung einer Durchschnittsprobe zu verwenden und von dem zu untersuchenden Material nicht zu wenig (mindestens 3 bis 4 g) in Arbeit zu nehmen. Es sind besonders vier Methoden in Vorschlag gekommen. 1. Nach R. Fresenius[1]) löst man eine abgewogene Menge in verdünnter Schwefelsäure auf und leitet das entweichende Wasserstoffgas nach sorgfältigem Trocknen mittelst Chlorcalcium durch eine Röhre mit Kupferoxyd, in welcher es wie bei einer Elementaranalyse verbrannt wird. Das entweichende Wasser wird in einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Aus der Zunahme des letzteren lässt sich der Gehalt an metallischem Zink (1 Mol. H_2O = 18 entspricht 1 At. Zn = 65) bestimmen. 2. F. Beilstein und L. Jawein[2]) schlugen für die Werthbestimmung von Zink und Zinkstaub einen einfachen Apparat vor, welcher es gestattet, die Menge des Wassers zu wägen, die durch den aus einer abgewogenen Menge Zinkstaub entwickelten Wasserstoff verdrängt wird. In der Originalabhandlung findet sich eine Abbildung des Apparates. Der Wasserstoff ist durch Natronkalk vorher von Kohlensäure zu befreien, da der Zinkstaub auch kohlensaures Salz enthält. 3. Die handlichste Methode ist jedenfalls die von Drewsen[3]) vorgeschlagene. Dieselbe gründet sich darauf, dass Chromsäure durch metallisches Zink ohne Wasserstoffentwickelung zu Chromoxyd reducirt wird: ($2\,CrO_3 + 6\,H = Cr_2O_3 + 3\,H_2O$). Die hier beschriebene Methode ist eine kleine Modifikation der von Drewsen angegebenen. Man übergiesst in einem Becherglase abgewogenen Zinkstaub (ca. 1 g) mit 50 ccm einer Lösung von Kaliumdichromat (40 g geschmolzenes $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthaltend), setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren eine Viertelstunde stehen und fügt nochmals 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Sobald Alles bis auf den immer bleibenden Rückstand in Lösung gegangen ist, lässt man so lange titrirte Eisenammoniumsulfatlösung (112 g im Liter enthaltend) zufliessen, bis ein Tropfen mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz eine deutlich blaue Färbung giebt und titrirt mit Dichromatlösung von der oben angegebenen Koncentration bis zum Verschwinden dieser Färbung zurück. Um das vorhandene metallische Zink zu berechnen, wird die von dem Zinkstaub reducirte Menge Kaliumdichromat mit 0,66113 multiplicirt. Enthält der Zinkstaub Eisen, so ist letzteres in einer neuen Probe mit Chamäleonlösung zu bestimmen. Neuerdings empfahl M. Liebschütz[4]) zur schnellen Werthschätzung des Zinkstaubs, letzteren nach Entfernung des Eisens durch einen Magneten mit Kupfervitriollösung

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **17**, 465. — [2]) Ber. 1880) **13**, 947; Jahresb. 1880, 1186. — [3]) Zeitschr. anal. Ch. (1880) **19**, 50. — [4]) Ber. (1885) **18**, Ref. 512.

zu digeriren, das abgeschiedene Kupfer in Salpetersäure aufzulösen und durch Titriren mit Cyankalium zu bestimmen. Multiplicirt man das gefundene Gewicht des Kupfers mit 1,031, so erfährt man die Menge des metallischen Zinks.

c. Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür, Zinn und Zink und Salzsäure, Zinn und Eisessig [Roussin[1])]. Für Versuche in kleinem Maassstabe ist es sehr bequem, die Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure zu reduciren. Zu diesem Behufe übergiesst man die berechnete Menge granulirten Zinns mit rauchender Salzsäure und trägt den Nitrokörper nach und nach in kleinen Portionen ein. Bei flüssigen oder niedrig schmelzenden Nitrokörpern beginnt die Reaktion meistens von selbst und geht ohne Wärmezufuhr von aussen zu Ende. Anderenfalls muss man auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer erwärmen. Bei hoch schmelzenden und sonst schwer angreifbaren Nitrokörpern ist es häufig empfehlenswerth, etwas Alkohol hinzuzufügen. Oefters krystallisirt beim Erkalten des Reaktionsproduktes ein Zinndoppelsalz der gebildeten Base aus. Letztere wird entweder durch Natronlauge abgeschieden und je nach ihren Eigenschaften abfiltrirt, mit Aether extrahirt oder mit Wasserdampf übergetrieben, oder durch Ausfällen des Zinns aus verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelzinn, Eindampfen des Filtrates und Abscheiden mit Alkali erhalten.

Die Menge des anzuwendenden Zinns richtet sich danach, ob die Reaktion bis zur Bildung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid geführt werden soll. In dem ersten Falle sind auf eine Nitrogruppe 3 Sn, im zweiten $1\frac{1}{2}$ Sn nöthig:

$$C_6H_5.NO_2 + 3\,Sn + 6\,HCl = 3\,SnCl_2 + 2\,H_2O + C_6H_5NH_2,$$

$$2\,C_6H_5.NO_2 + 3\,Sn + 12\,HCl = 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O + 2\,C_6H_5NH_2.$$

Hieraus ergiebt sich, dass schon Zinnchlorür ein gutes Reduktionsmittel sein muss:

$$C_6H_5NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Nitrokörper werden häufig bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure — durch Oxydation der Salzsäure — in gechlorte Basen umgewandelt. In diesem Falle wendet man Zinn und Eisessig oder Eisen oder Zink und Essigsäure oder Schwefelsäure an.

Billiger als Zinn und Salzsäure ist ein Gemenge von wenig Zinn mit Salzsäure und viel Zink. Hierbei wird durch das Zink aus dem anfänglich gebildeten Zinnchlorür metallisches Zinn abgeschieden, welches dann weiter reducirend wirkt.

Das Zinnchlorür oder Zinnsalz: $SnCl_2 + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 225), welches beim Auflösen von Zinn in Salzsäure erhalten wird, krystallisirt in farblosen monoklinen Prismen, die sich in luftfreiem Wasser leicht und klar lösen sollen. Es oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch und geht in Zinnchlorid und Zinnoxychlorid, welches in Wasser unlöslich ist, über. Bei der Werthbestimmung des Zinnchlorürs ist darauf zu achten, dass das Präparat sich in Wasser klar löse; ausserdem ist eine Zinnbestimmung zu machen. Der Gehalt an Chlorür wird durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung festgestellt.

---

[1]) Bull. 1861, 60.

d. Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniak [Zinin[1])].

Man übergiesst die Nitroverbindung mit Alkohol und etwas koncentrirter Ammoniaklösung und leitet, event. unter Erwärmung, Schwefelwasserstoff ein. Schliesslich wird zum Kochen erhitzt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und die Lösung je nach der Natur der erhaltenen Base weiter verarbeitet. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S = 3S + 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Ist die Nitroverbindung in Wasser löslich, so kann die Reduktion auch in wässeriger Lösung vorgenommen werden.

Nicht in allen Fällen werden Nitrokörper durch Schwefelwasserstoff (resp. Ammoniumsulfhydrat oder Kaliumsulfhydrat) zu Amidoverbindungen reducirt. Aus *o*-Dinitrobenzol und aus denjenigen Chlornitrobenzolen, welche der Orthoreihe angehören, entstehen nicht Amidoverbindungen, sondern die Chloratome oder Nitrogruppen werden durch Schwefel oder den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt [Laubenheimer[2]), Beilstein und Kurbatow[3])].

e. Durch Elektrolyse. Edward D. Kendall in Brooklyn liess sich einen Apparat zur Herstellung von Anilin und Toluidin patentiren (D. R.-P. 21131 vom 25. Januar 1882; bereits erloschen), in welchem der an der negativen Elektrode auftretende Wasserstoff zur Reduktion von Nitrobenzol resp. Nitrotoluol verwendet wird.

2. Primäre Amine können auch durch Reduktion derjenigen Nitrosoderivate erhalten werden, deren NO-Gruppe mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns direkt verbunden ist:

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases} + 2H_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}.$$

3. Die primären Monamine, Diamine und Triamine entstehen bei der Destillation von aromatischen Amido-, Diamido- und Triamidosäuren mit Kalk:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NH_2\end{cases} + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_5.NH_2,$$

$$C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\(NH_2)_2\end{cases} + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_4(NH_2)_2,$$

$$C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\(NH_2)_3\end{cases} + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_3(NH_2)_3.$$

Die Abspaltung von Kohlensäure geht auch öfters schon bei der Reduktion der Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure vor sich:

$$C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\(NO_2)_2\end{cases} + 6H_2 = CO_2 + 4H_2O + C_6H_4(NH_2)_2.$$

(γ-Dinitrobenzoësäure) (m-Phenylendiamin)

---

[1]) J. pr. Ch. (1842) **27**, 149. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1156. — [3]) Ibid. (1877) **10**, 1892; (1878) **11**, 2056.

4. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf nitrirte Halogenderivate, Nitroanisole etc. oder auf Dinitroverbindungen [1]), deren Nitrogruppen die Orthostellung einnehmen, werden unter Abspaltung des Halogenatoms, der Methoxylgruppe oder einer Nitrogruppe (als salpetrige Säure) Nitroderivate von primären Monaminen hervorgebracht:

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\Cl\end{cases} + 2NH_3 = NH_4Cl + C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\NH_2\end{cases},$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\O.CH_3\end{cases} + NH_3 = CH_3OH + C_6H_4(NO_2)(NH_2),$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]NO_2\end{cases} + 2NH_3 = NH_4.NO_2 + C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]NH_2\end{cases}.$$

5. Lässt man Ammoniak auf gechlorte oder gebromte Chinone einwirken, so werden Chlor- resp. Bromatome der letzteren leicht durch Amidogruppen ersetzt.

Tetrachlorchinon: $C_6Cl_4O_2 + 2NH_3 = C_6Cl_2O_2(NH_2)_2 + 2HCl.$

6. Phenole gehen beim Erhitzen mit Ammoniak, resp. Salmiak oder leichter mit Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak in primäre aromatische Basen über:

$$C_6H_5.OH + NH_3 = H_2O + C_6H_5.NH_2$$
$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = H_2O + C_{10}H_7.NH_2.$$

Von der Natur der Phenole und den Reaktionsbedingungen ist der mehr oder weniger glatte Verlauf dieser Reaktion abhängig. Während z. B. die Karbolsäure [2]) beim Erhitzen mit Ammoniak selbst bei 360° nicht verändert wird, beim Erhitzen mit Salmiak bei 310° und mit Chlorzinkammoniak bei 280 bis 300° aber etwas Anilin liefert, lassen sich die beiden weit reaktionsfähigeren Naphtole [3]) ziemlich leicht in die entsprechenden Naphtylamine verwandeln. Besonders gut gelingt die Reaktion mit Chlorcalciumammoniak [4]).

Ueber die Darstellung des Chlorzinkammoniaks: $ZnCl_2.NH_3$, und Chlorcalciumammoniaks: $CaCl_2.8NH_3$, mögen hier einige Worte gesagt sein. Zur Darstellung von Chlorzinkammoniak [5]) lässt man trockenes Ammoniak auf pulverförmiges Chlorzink einwirken. Die Temperatur kann dabei auf 300° und darüber steigen. Dabei entsteht eine geschmolzene kom-

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 1828; (1878) **11**, 1155. — [2]) Berthelot, Bull. (1870) **13**, 314; vergl. Compt. **74**, 188; Ber. (1880) **13**, 1299. — [3]) D. R.-P. 14 612 vom 22. Februar 1880; vergl. Ber. (1880) **13**, 1298; (1883) **16**, 8, 2075; (1884) **17**, 2634. — [4]) Ber. (1883) **16**, 9, 14. — [5]) Ber. (1880) **13**, 1300 Anm.

pakte Masse. 4 Thle. Chlorzink absorbiren reichlich 1 Thl. Ammoniak. Man erhält denselben Körper auch durch Auflösen von Chlorzink in Ammoniak und Erhitzen der auf diese Weise entstehenden ammoniakreichen krystallinischen Verbindungen. Das Chlorcalciumammoniak[1]) wird durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über wasserfreies kompaktes Chlorcalcium erhalten, wobei letzteres bis 47 Proc. Ammoniak aufnimmt und unter Wärmeentwickelung in ein weisses Pulver zerfällt. Ein für manche Zwecke geeignetes wasserhaltiges Chlorcalciumammoniak wurde von G. Benz aus einem granulirten Chlorcalcium dargestellt, das 16 bis 19 Proc. Wasser enthielt. Dieses Präparat absorbirte innerhalb 12 Stunden im trockenen Ammoniakstrome bis zu 90 Proc. seines Gewichtes an Ammoniak.

Die Darstellung von α- und β-Naphtylamin durch Erhitzen der entsprechenden Naphtole mit Ammoniak resp. Ammoniaksalzen und Alkalien ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch R.-P. 14612 vom 22. Februar 1880 geschützt. Die drei ersten Patentansprüche dieses Patentes lauten:

1. Darstellung von Alphanaphtylamin aus Alphanaphtol durch direkten Austausch der Hydroxyl- gegen die Amidogruppe vermittelst Einwirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{(\alpha\text{-Naphtol})}{\alpha\, C_{10}H_7(OH)} + NH_3 = \underset{(\alpha\text{-Naphtylamin})}{\alpha\, C_{10}H_7(NH_2)} + H_2O.$$

2. Darstellung von Beta-Naphtylamin aus Betanaphtol in der sub 1 bezeichneten Weise, gemäss der Gleichung:

$$\underset{(\beta\text{-Naphtol})}{\beta\, C_{10}H_7(OH)} + NH_3 = \underset{(\beta\text{-Naphtylamin})}{\beta\, C_{10}H_7(NH_2)} + H_2O.$$

3. Ersatz des in vorstehenden Darstellungen sub 1 und 2 genannten Ammoniaks durch Gemische von Ammoniaksalzen mit den zur Freimachung des in denselben enthaltenen Ammoniaks erforderlichen ätzenden Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden, gemäss der Gleichung:

$$\underset{(\alpha\beta\text{-Naphtol})}{\alpha\beta\, C_{10}H_7OH} + NH_3HCl + KOH = \underset{(\alpha\beta\text{-Naphtylamin})}{\alpha\beta\, C_{10}H_7(NH_2)} + KCl + H_2O.$$

In ganz analoger Weise verwandelt man nach dem Patent 22547 vom 5. Juli 1882 der Farbfabrik vormals Brönner in Frankfurt a. M. die nach dem Verfahren von Schäffer erhaltene rohe Sulfosäure des β-Naphtols durch Erhitzen mit Ammoniaklösung im Autoklav unter Druck in ein Gemenge von β-Naphtylaminsulfosäuren.

Der Patentanspruch dieses Patentes lautet: Die Umwandlung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Einwirkung von Ammoniak.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 8, 11.

Nach einem Patente von Ludwig Landshoff[1]) soll es leichter gelingen, die Naphtolsulfosäuren durch Ueberleiten von Ammoniak, im offenen Apparat bei erhöhter Temperatur, in die entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren umzuwandeln.

Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung der Betanaphtylaminmonosulfosäuren, sowie eines Gemisches von Betanaphtylaminpolysulfosäuren, darin bestehend, die Alkalisalze der entsprechenden Naphtolsulfosäuren etwa 12 Stunden in einem auf 200 bis 250° erhitzten Apparat mit Ammoniakgas ohne Anwendung von Druck zu behandeln, wobei geringe Abweichungen in der Zeitdauer und den Temperaturgraden nicht ausgeschlossen sind.

7. Werden sekundäre oder tertiäre gemischte Basen mit koncentrirter Salzsäure gekocht, so entstehen unter Ersatz der Alkoholradikale durch Wasserstoff primäre Basen:

$$\underset{\text{(Methylanilin)}}{C_6H_5.NH.CH_3} + HCl = CH_3Cl + \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2}.$$

Wird diese Reaktion in geschlossenen Apparaten unter Druck vorgenommen, so verbindet sich das Alkoholradikal unter Austritt von Salzsäure mit Kohlenstoffatomen des Benzolrestes. Aus Methylanilin wird daher nicht Anilin und Chlormethyl, sondern das salzsaure Salz des dem Anilin homologen Toluidins gebildet:

$$\underset{\text{(Methylanilin)}}{C_6H_5.NH.CH_3} + HCl = \underset{\text{(salzsaures Toluidin)}}{C_6H_4(CH_3)NH_2.HCl}.$$

Verhalten: 1. Die primären Amine bilden mit Säuren meistens gut krystallisirende Salze. Ihre Platindoppelsalze, Zinkdoppelsalze, Zinndoppelsalze und die Salze der Pikrinsäure sind gewöhnlich schwer löslich und können daher zur Isolirung und Bestimmung der Basen dienen.

Die Diamine und die Triamine sind stärkere Basen als die Monamine und zeichnen sich auch vor den letzteren durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser aus. Dagegen wird der basische Charakter der Amine durch den Eintritt von Nitrogruppen und Halogenatomen bedeutend abgeschwächt oder sogar aufgehoben. Das Trinitroanilin, Trichloranilin und Tribromanilin sind z. B. nicht mehr fähig, sich in wässeriger Lösung[2]) mit Säuren zu Salzen zu verbinden.

2. Die Einwirkung der Halogene und des denselben analogen Cyans auf primäre Amine ist eine sehr bemerkenswerthe und zeigt die verschiedene Verwandtschaft dieser Reagentien zu Wasserstoff.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 27378 vom 23. Januar 1883; abhängig vom Patent Nr. 22547. — [2]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 634.

Am heftigsten wirken Chlor und Brom ein und erzeugen Substitutionsprodukte; auch Jod wirkt substituirend, weil die entstehende Jodwasserstoffsäure durch die Base gebunden wird. Cyan addirt sich zu den Aminen. So entsteht aus Anilin mit

Chlor: Trichloranilin und Trichlorphenol,
Brom: Tribromanilin,
Jod: Monojodanilin,
Cyan: Cyananilin ($C_{14}H_{14}N_4$).

Um Mono-Halogenderivate zu erhalten, geht man von den Acetylverbindungen der primären Amine aus, in welche man schrittweise, je nach der Menge des angewandten Halogens, ein oder mehrere Atome des letzteren einführen kann.

3. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in koncentrirtem Zustande auf die Basen substituirend. Die erstere liefert Amidosulfosäuren, die letztere Nitroamine. Die Salpetersäure erzeugt ausserdem öfters durch die in derselben vorhandene oder aus ihr entstehende salpetrige Säure Nitrophenole. Um glatt eine oder mehrere Nitrogruppen in aromatische Amine einzuführen, nitrirt man die Basen in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure oder nitrirt die Acetylverbindungen der Basen und zersetzt die aus den letzteren gewonnenen Nitrokörper durch Kalilauge, Salzsäure oder Schwefelsäure.

4. Salpetrige Säure verwandelt die Salze der primären Monamine in der Kälte in Salze der Diazoverbindungen, in der Wärme entstehen jedoch sofort Phenole:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_5.N = N.Cl,$$
$$C_6H_5.NH_2.HCl + HNO_2 = H_2O + HCl + N_2 + C_6H_5.OH.$$

Lässt man salpetrige Säure auf die freien primären Monamine einwirken, so entstehen je nach der Natur dieser Basen und den Versuchsbedingungen entweder Diazoverbindungen oder Amidoazoverbindungen. Wirkt salpetrige Säure auf die Salze von primären Diaminen ein, so werden aus denselben, falls sie der Meta- oder Parareihe angehören, ebenfalls Diazoverbindungen hervorgebracht. Orthodiamine liefern jedoch eigenthümliche Verbindungen, welche als Azimidoverbindungen[1]) bezeichnet werden. In den letzteren nimmt Griess die Gruppe $\begin{matrix}[1]—N\\ \quad\ |\\ [2]—N\end{matrix}\!\!>\!NH$ an.

5. Lässt man die Halogenverbindungen der Alkoholradikale aus der Fettkörperreihe oder der aromatischen Alkoholradikale auf

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 1878; vergl. Ber. (1884) **17**, 147, 603.

primäre Basen, oder lässt man Alkohole unter Druck auf die salzsauren oder schwefelsauren Salze primärer Basen einwirken, so werden ein oder beide Wasserstoffatome in den Amidogruppen derselben durch die betreffenden Alkoholradikale ersetzt. Es entstehen so sekundäre und tertiäre gemischte aromatische Basen, von denen sich die letzteren bisweilen mit den genannten Halogenverbindungen zu Ammoniumverbindungen vereinigen. Der Verlauf dieser Reaktionen, auf welche bei der Beschreibung der sekundären und tertiären Basen näher eingegangen ist, hängt besonders von der Art der Basen und Halogenverbindungen, von dem Verhältniss der Mengen dieser Körper und der Temperatur ab. Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man die Alkohole auf die Salze der Basen in Gegenwart eines Kondensationsmittels, z. B. von Chlorzink, einwirken lässt. In diesem Falle tritt das Alkoholradikal nicht in die Amidogruppe des Amins, sondern verbindet sich mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns. Auf diese Weise entstehen daher Homologe der primären Amine [1]). Zum Unterschiede davon liefern die Phenole sekundäre Basen [2]).

Bei der Einwirkung von organischen Säuren oder deren Aethern, Chloriden oder Anhydriden auf primäre organische Basen wird ein Atom Wasserstoff in der Amidogruppe der letzteren durch ein Säureradikal ersetzt. Die so gebildeten Verbindungen können natürlich auch als substituirte Amide der betreffenden Säuren aufgefasst werden.

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{(Eisessig)}}{CH_3.CO_2H} = H_2O + \underset{\text{(Acetanilid = Phenylacetamid)}}{C_6H_5.NH.C_2H_3O}.$$

Etwas abweichend von dem Verhalten der übrigen primären Amine ist das derjenigen, bei denen sich zwei Amidogruppen in der Orthostellung befinden. Lässt man z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Phtalsäure auf derartige primäre Basen reagiren, so tritt nicht allein die Hydroxylgruppe, sondern auch das Ketonsauerstoffatom der Karboxylgruppe gleichzeitig mit Wasserstoffatomen der beiden Amidogruppen unter Bildung von 2 Mol. Wasser aus. Es werden auf diese Weise Basen gebildet, welche man gewöhnlich als Anhydrobasen [3]) bezeichnet:

$$\underset{\text{(}o\text{-Phenylendiamin)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[2]NH_2\end{cases}} + CH_3.CO.OH = 2H_2O + \underset{\text{(Aethenylphenylendiamin)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\[2]\ N\end{cases}\!\!>C.CH_3}.$$

[1]) Vergl. Ber. (1881) **14**, 1472, 2186; (1882) **15**, 1642, 1646, 1650; (1883) **16**, 105, 114; (1884) **17**, 419, 1233, 2317. — [2]) Ber. (1885) **18**, 131. — [3]) Hobrecker, Ber. (1872) **5**, 920; Hübner, Ber. (1873) **6**, 1128; (1874) **7**, 463, 1314; (1875) **8**, 471.

Bemerkt sei hier noch, dass die Anhydrobasen auch durch Reduktion von Nitroderivaten primärer Basen, bei denen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradikal vertreten ist, erhalten werden können, falls die Nitrogruppe sich zu der substituirten Amidogruppe in Orthostellung befindet.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.CH_3\\[2]NO_2\end{cases} + 3H_2 = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ \quad\diagdown\\[2]N=\end{cases}C.CH_3.$$

Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten der primären Diamine gegen Aldehyde. Nur die Orthodiamine nämlich erzeugen mit den Aldehyden beständige, gut charakterisirte, einsäurige, basische Verbindungen (Aldehydine), während dieses bei den isomeren Meta- und Parakörpern nicht der Fall ist. Die Aldehydine entstehen nicht allein aus den freien Orthoderivaten und Aldehyden, sondern auch unter Salzsäureentwickelung aus den salzsauren Salzen. Hingegen wirken die Aldehyde auf die Chlorhydrate der Meta- und Paraderivate nicht ein. Das salzsaure Phenylbenzaldehydin hat die Zusammensetzung: $C_6H_4\begin{cases}[2]N:CH.C_6H_5\\[1]N:CH.C_6H_5\end{cases}.HCl$. Diese Reaktion kann man nach Ladenburg[1]) benutzen, um zu entscheiden, ob in einem primären Diamin die beiden Amidogruppen die Orthostellung einnehmen oder nicht; hierzu hat man nur nöthig, das salzsaure Salz dieses Diamins mit einigen Tropfen eines Aldehyds, z. B. Benzaldehyd, zu übergiessen und auf 100° zu erwärmen. Nehmen in dem betreffenden Diamin die beiden Amidogruppen die Ortho-Stellung zu einander ein, so entweicht Salzsäure. Mit einigen Doppelketonen liefern *o*-Diamine die sogenannten Chinoxaline[2]).

6. Lässt man Chloroform in Gegenwart von Alkali auf primäre Monamine einwirken, so entstehen Isonitrile (Karbylamine), die sich durch ihren sehr charakteristischen unangenehmen Geruch bemerkbar machen:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + CCl_3H + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + \underset{\text{(Phenylkarbylamin)}}{C_6H_5.NC}.$$

7. Schwefelkohlenstoff verwandelt die primären Monamine[3]) in Sulfoharnstoffe, welche beim Kochen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder am besten mit 2 bis 3 Thln. flüssiger Phosphorsäure[4]) vom specif. Gewicht 1,7 (welche etwa die Zusammensetzung $H_3PO_4 + H_2O$ hat) in Monamine und Senföle übergehen:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{2\,C_6H_5.NH_2} + CS_2 = \underset{\text{(Diphenylsulfoharnstoff)}}{C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5} + H_2S,$$

$$\underset{\text{(Diphenylsulfoharnstoff)}}{\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.NH\end{matrix}\Big\}CS} = C_6H_5.NH_2 + \underset{\text{(Phenylsenföl)}}{C_6H_5.NCS}.$$

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 600. — [2]) Ber. (1883) **16**, 1531; (1884) **17**, 318; (1885) **18**, 1228, 2870. — [3]) Ber. (1870) **3**, 767; (1875) **8**, 107; (1882) **15**, 470. — [4]) A. W. Hofmann, ibid. 1882) **15**, 986.

Die beiden letzten Reaktionen sind sehr geeignet, die primären Monamine von den sekundären und tertiären Aminen, welche unter denselben Umständen weder Isonitrile noch Senföle liefern, zu unterscheiden.

Die primären Diamine der Orthoreihe verhalten sich gegen die Rhodanate[1]) verschieden von den isomeren Meta- und Paraderivaten: *o*-Phenylendiamin liefert *o*-Phenylenthioharnstoff: $C_6H_4\begin{<}NH\\NH\end{>}CS$, während aus Meta- und Paraphenylendiamin die Dithioharnstoffe: $C_6H_4\begin{<}NH.CS.NH_2\\NH.CS.NH_2\end{>}$, entstehen.

8. Sehr wichtig ist das Verhalten der primären Amine, besonders der Monamine gegen Oxydationsmittel. Dasselbe wird bei dem einfachsten und am besten untersuchten primären Amin, dem Anilin, ausführlich besprochen, und soll hier nur in ganz allgemeiner Weise berührt werden. Das Oxydationsprodukt primärer Amine ist verschieden je nach der Art der Base und des Oxydationsmittels; es ist ferner nicht gleichgültig, ob eine oder mehrere Basen gleichzeitig oxydirt werden, ferner ob die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung ausgeführt wird. In alkalischer Lösung entstehen aus primären Aminen bei der Oxydation öfters Azoverbindungen[2]), in saurer Lösung Chinone. In dem einen Falle werden die Wasserstoffatome der Amidogruppe entfernt, in dem anderen die Amidogruppe und ein Wasserstoffatom oder eine für Wasserstoff eingetretene Gruppe [z. B. SO_3H, CH_3[3]) etc.] durch Sauerstoff ersetzt.

Ein ähnlicher Vorgang findet bei der Bildung von Violanilin und Anilinschwarz durch Oxydation von Anilin statt. Hierbei werden Wasserstoffatome aus dem Benzolrest und der Amidogruppe entfernt, und die frei gewordenen Reste vereinigen sich zu komplicirt zusammengesetzten Molekülen.

Eine andere Art von Oxydation tritt unter gewissen Bedingungen bei primären Aminen fett-aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Methylgruppen als Seitenketten enthalten, ein. Es bleibt nämlich die Amidogruppe unverändert, dagegen werden Wasserstoffatome aus der Methylgruppe und dem Benzolrest entfernt, und die Reste des Moleküls treten zusammen. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Anilin und *p*-Toluidin mit Arsensäure, so entstehen Pararosanilin und Wasser:

$$2C_6H_5.NH_2 + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + 3O = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}\\NH_2\end{cases}.$$

---

[1]) Lellmann, Ber. (1882) **15**, 2839. — [2]) Vergl. G. Schultz, Ber. (1884) **17**, 476. — [3]) Nölting und Th. Baumann, Ber. (1885) **18**, 1150.

Diese Reaktion spielt bei der Darstellung der Anilinfarbstoffe eine wichtige Rolle. In der folgenden Tabelle [1]) sind die Nüancen der Farbstoffe angegeben, welche bei der Einwirkung von Arsensäure auf Anilin, die drei Toluidine oder Gemenge dieser Basen entstehen.

Oxydirte Basen	Nüance des Farbstoffes
Anilin	violett (Violanilin)
Ortho-Toluidin	roth
Meta-Toluidin	braun
Para-Toluidin	gelbbraun
Anilin + *o*-Toluidin	roth
„ „ *m*-Toluidin	violett
„ „ *p*-Toluidin	roth (Pararosanilin)
„ „ *o*-Toluidin + *m*-Toluidin	gelbroth
„ „ *p*-Toluidin + *o*-Toluidin	roth (Rosanilin)
„ „ *m*-Toluidin + *p*-Toluidin	grauroth, etwas violett
o-Toluidin + *m*-Toluidin	violett-roth
„ „ *p*-Toluidin	roth
m-Toluidin + *p*-Toluidin	braun.

Auch aus Xylidin, Amidopseudokumol oder Mesidin: $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, und Anilin erhält man durch Oxydation rothe Farbstoffe, hingegen nicht mit Amidoäthylbenzol oder Kumidin (aus Kuminsäure). Es folgt daraus, dass das Vorhandensein von Methylgruppen zur Bildung derartiger Kondensationsprodukte nothwendig ist [A. W. Hofmann und Martius] [2]).

Die Eigenschaften der wichtigsten primären Monamine sind in der folgenden Tabelle (S. 288) zusammengestellt.

[1]) Vergl. Monnet, Reverdin und Nölting, Ber. (1879) **12**, 445. — [2]) Ber. (1869) **2**, 411.

Base	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Acetylverbindung		Schmelzpunkt der Benzoylverbindung	Phenol	
					Schmelzpunkt	Siedepunkt		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Anilin	C_6H_7N	—8°	182°	1,024 (17,5°)	115°	295°	163°	42°	182°
o-Toluidin	C_7H_9N	fl.	197,5°	1,0037 (15°)	107°	296°	?	32°	188°
m-Toluidin . . .	„	fl.	197°	0,998 (25°)	65,5°	303°	?	fl.	201°
p-Toluidin	„	45°	198°	0,969 (41°)	145°	306°	155°	36°	199°
α-*o*-Xylidin . . .	$C_8H_{11}N$	49°	226°	1,0755 (17,5°)	99°	?	?	62°	225°
β-*o*-Xylidin . . .	„	fl.	223°	0,991 (15°)	134°	?	?	75°	218°
α-*m*-Xylidin . . .	„	fl.	212°	0,9184 (25°)	129°	?	192°	28°	216,5°
β-*m*-Xylidin . . .	„	fl.	214,5°	?	176,5°	?	?	74,5°	212°
γ-*m*-Xylidin . . .	„	fl.	222°	0,9721 (15°)	140,5°	?	?	68°	219,5°
p-Xylidin	„	fl.	215°	0,980 (15°)	139,5°	?	?	74,5°	211,5°
Mesidin	$C_9H_{13}N$	fl.	227°	0,963	214°	?	204°	69°	219,5°
Pseudokumidin . .	„	62°	235°	?	161°	?	?	73°	232°
α-Naphtylamin . .	$C_{10}H_9N$	50°	300°	?	160°	?	156°	94°	279°
β-Naphtylamin . .	„	112°	294°	?	132°	?	142°	123°	285°

B. Specielle Beschreibung der primären Amine.

Amidoverbindungen des Benzols.

Anilin (Amidobenzol): $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2 =$

Mol.-Gew. 93. — Zusammens. 77,42 Proc. C,
7,52 „ H,
15,05 „ N.

Geschichte. Das Anilin wurde im Jahre 1826 von Unverdorben[1]) in Erfurt bei der Destillation von Indigo erhalten und als Krystallin bezeichnet, weil es mit Schwefelsäure und Phosphorsäure gut krystallisirende Salze liefert. 8 Jahre darauf (1834) entdeckte es Runge[2]) in Oranienburg im Steinkohlentheer und gab ihm den Namen Kyanol, da es mit Chlorkalklösung eine blaue (*κυάνεος*) Färbung annimmt. Von Fritzsche[3]) wurde es 1840 bei der Destillation der braunen, aus Indigo und Aetzkali oder Aetznatron entstehenden Zersetzungsprodukte erhalten und Anilin (von Indigofera Anil; *añil*, span. = Indigo; *nîla* bedeutet im Indischen Blau) genannt. Erdmann[4]) zeigte, dass das Anilin mit Unverdorben's Krystallin identisch ist. Ferner erhielt Zinin[5]) 1842 bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium eine Base, die er als Benzidam beschrieb; diese Base erkannte Fritzsche[6]) als mit Anilin identisch. Endlich zeigte A. W. Hofmann[7]) 1843, dass das aus Steinkohlentheer isolirbare Kyanol mit Krystallin resp. Anilin und Benzidam identisch ist, und untersuchte sehr genau diese Base und deren Abkömmlinge. Damals war das Anilin noch kein sehr zugängliches Ausgangsmaterial für Untersuchungen. Noch 10 Jahre später, nämlich im Jahre 1853, schrieb Strecker in seinem kurzen Lehrbuch der Chemie: „Man stellt es (das Anilin) am leichtesten aus Indigo dar, indem man denselben in koncentrirte Kalilösung einträgt, die Lösung eindampft und den Rückstand in eisernen Retorten destillirt".

---

[1]) Pogg. Ann. (1826) **8**, 397; Berzelius' Jahresb. **7**, 345. — [2]) Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 315; **32**, 308; Berzelius' Jahresb. **15**, 410. — [3]) Ann. (1840) **36**, 84. — [4]) J. pr. Ch. (1840) **20**, 457. — [5]) Ibid. (1842) **27**, 149. — [6]) Ibid. (1842) **27**, 153. — [7]) Ann. (1843) **47**, 37.

Im Grossen wird das Anilin erst seit 1856 gewonnen, seit es Perkin gelungen war, den ersten Farbstoff, das Mauveïn, aus demselben darzustellen. Und zwar isolirte man es anfangs aus dem Steinkohlentheer, erst später wurde es durch Reduktion des Nitrobenzols erhalten. Die anfangs fabrikmässig dargestellten Anilinöle waren noch ziemlich unrein und enthielten ausser Anilin noch Phenylendiamin und Mono- und Diamine, von Homologen des Benzols, von Naphtalin und sogar von Diphenyl etc. Diese höher als Toluidin siedenden Basen fanden sich im Nachlaufe des Anilinöls, in den sogenannten *queues d'aniline*, welche bei der Rektifikation des Anilins erhalten wurden. In diesen Rückständen wurden u. A. von A. W. Hofmann *a*-Toluylendiamin, *m*-Phenylendiamin und das Xenylamin (Amidodiphenyl) entdeckt. Eine andere Base, die vielleicht ein Homologes des Xenylamins ist, wurde später von C. Loring Jackson[1]) in dem Nachlaufe des Anilins gefunden. Das aus reinem Benzol erzeugte reine Anilin wurde zuerst von Coupier im Grossen dargestellt. Etwa seit dem Jahre 1870 wird es auch in vielen anderen Fabriken hergestellt. Ausser dem reinen Anilin (Anilin für Blau) kommen noch unter dem Namen „Anilinöl" einige andere Produkte in den Handel, welche im Wesentlichen aus Gemengen von Anilin mit *o*-Toluidin und *p*-Toluidin bestehen. Die tägliche Produktion an Anilinöl soll betragen in:

Deutschland	10 000 kg,
Frankreich	6 000 „
England	3 000 „
	19 000 kg.

Bildung. Das Anilin kann nach sehr verschiedenen Methoden erhalten werden, von denen hier nur die wichtigsten angeführt sind. Es entsteht bei der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Hitze und findet sich daher neben vielen anderen Basen in den Destillationsprodukten der Steinkohlen (Runge), des Torfs [Vohl][2]) und der Knochen [Anderson][3]). Es bildet sich neben Wasser bei der Reduktion des Nitrobenzols mit starken Reduktionsmitteln, z. B. mit Zinn (Scheurer-Kestner), Zink [A. W. Hofmann][4]) oder Eisen [R. Brimmeyer][5]) und Salzsäure, essigsaurem Eisenoxydul oder Eisen und Essigsäure [Béchamp][6]), alkoholischem Schwefelammonium [Zinin][7]), arseniger Säure und

[1]) Ber. (1875) **8**, 968; (1877) **10**, 960. — [2]) Ann. (1859) **109**, 200. — [3]) Ibid. (1855) **94**, 359. — [4]) Ibid. (1845) **55**, 201. — [5]) Wagner's Jahresber. 1866, 533. — [6]) Ann. (1854) **92**, 402. — [7]) J. pr. Ch. (1842) **27**, 149. Neuerdings hat Arnu, Ber. (1883) **16**, 418, vorgeschlagen, das Nitrobenzol mit 1 Thl. Schwefelkohlenstoff und 2 Thln. Ammoniak in geschlossenen Apparaten bei 50° zu reduciren.

Natronlauge [Wöhler][1]), oder Kupferoxydul-Ammoniak (R. Wagner). Nach Kremer[2]) entsteht es beim Kochen von Nitrobenzol (1 Thl.) mit Wasser (3 Thln.) und Zinkstaub (2 bis $2^1/_2$ Thln.). Auch beim Leiten von Nitrobenzoldampf über glühenden Kalk wird nach A. W. Hofmann und Muspratt[3]) etwas Anilin gebildet. Das Anilin entsteht ferner bei der Destillation des Indigoblaus und des aus letzterem darstellbaren Isatins mit Alkalien oder der Amidobenzoësäuren mit Kalk. Beim längeren Erhitzen von Phenol mit Ammoniak in geschlossenen Gefässen sollen kleine Mengen von Anilin gebildet werden [Laurent und Hofmann][4]). Nach Berthelot[5]) findet diese Reaktion selbst bei 360° nicht statt. Leichter konnten Dusart und Bardi[6]) Anilin aus Phenol beim Erhitzen des letzteren mit Ammoniak und Salzsäure auf 310° erhalten, ferner V. Merz und W. Weith[7]) bei der Einwirkung von Phenol (1 Thl.) auf Chlorzinkammoniak (2 Thln.) während 16 Stunden bei 280 bis 300°. Bei diesen Reaktionen werden gleichzeitig Diphenylamin und Diphenyloxyd gebildet.

Darstellung. Das Anilin wird jetzt ausschliesslich aus Nitrobenzol dargestellt. Je reiner das letztere, resp. das als Ausgangsmaterial gewählte Benzol ist, ein desto reineres Anilin wird erhalten. Am geeignetsten zur Bereitung eines fast chemisch reinen Anilins ist das aus Benzoësäure oder Isatin gewonnene Benzol, jedoch kommt auch das aus reinem Benzol aus Steinkohlentheer gewonnene Produkt dem reinen Anilin sehr nahe. Für die Darstellung im Grossen hat sich die Reduktion des Nitrobenzols mit Eisen und Salzsäure (seit 1864) als das vortheilhafteste Verfahren bewährt. Die Operation wird in gusseisernen, mit Rührapparaten versehenen Cylindern vorgenommen, welche jetzt meistens aus drei Stücken (und zwar die obere Hälfte aus einem, die untere aus zwei) bestehen. Diese Einrichtung ist getroffen, um die untere Hälfte des Apparates, welche bald von der Salzsäure durchgefressen wird, erneuern zu können und so die Anschaffung eines vollständig neuen Apparates zu vermeiden. Die Verhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile angewendet werden, sind in den verschiedenen Fabriken nicht gleich, auch bei der weiteren Verarbeitung des Reaktionsproduktes finden Unterschiede statt, je nachdem die direkte Destillation desselben oder das Uebertreiben des Anilins mit Wasserdampf vorgezogen wird. Im Allgemeinen unterscheidet man zwei Methoden. 1. Nach dem älteren französischen Verfahren wird das Reaktionsprodukt über freiem Feuer direkt oder nach Zusatz von Kalk aus eisernen Retorten (Gasretorten) destillirt. 2. Das am meisten verbreitete englische Verfahren, welches hier näher beschrieben wird, beruht darauf, dass die Reduktion und Destillation des Anilins in ein und demselben Apparat vorgenommen wird. Zu diesem Behuf ist die Rührwelle hohl, so dass nach Beendigung der Reaktion durch dieselbe Dampf zum Uebertreiben des Anilins eingeleitet werden

---

[1]) Ann. (1857) **102**, 127. — [2]) J. pr. Ch. (1863) **90**, 255. — [3]) Ann. (1845) **53**, 221. — [4]) J. pr. Ch. (1844) **32**, 286. — [5]) Bull. (1870) **13**, 314. — [6]) Compt. **74**, 188. — [7]) Ber. (1880) **13**, 1299.

kann. Die Apparate besitzen gewöhnlich eine Höhe von 2 m, einen Durchmesser von 1 m bis 1,6 m und ein Gewicht von 6000 bis 7000 kg. In ihrem Deckel befinden sich die nöthigen Oeffnungen für den Rührer, das Kühlrohr und eine durch Holzstopfen verschliessbare Oeffnung zum Eintragen der Materialien, am Boden ist eine Oeffnung zum Entfernen der Eisenrückstände vorhanden. Man bringt z. B. zunächst 40 Thle. Wasser, 25 Thle. gemahlene Gusseisenspäne und 8 bis 10 Thle. Salzsäure in den Apparat und lässt unter Umrühren 100 Thle. (gewöhnlich 400 bis 600 kg) Nitrobenzol einfliessen. Zum Einleiten der Reaktion leitet man Dampf ein und unterhält dieselbe dann während 8 Stunden durch allmäliges Eintragen (Füttern) von 75 Thln. angenässten Gussspänen. Das Eintragen des Eisens darf nicht zu schnell geschehen, damit nicht ein Theil des schon gebildeten Anilins weiter — zu Benzol und Ammoniak — reducirt wird, aber auch nicht zu langsam, damit das Gemisch immer genügend warm bleibt. Man wartet gewöhnlich mit dem Eintragen neuer Materialien so lange, bis die anfangs auftretende stürmische Reaktion etwas nachgelassen hat. Schliesslich werden noch 10 bis 20 Thle. trockner Eisenspäne zugesetzt. Das während der Operation mit den Wasserdämpfen entweichende Nitrobenzol wird durch einen Kühler verdichtet und in den Cylinder zurückgeführt. Ist die Gesammtmenge des Nitrobenzols in Anilin übergeführt, so wird das letztere nach Zusatz von Kalkmilch oder gelöschtem, gesiebtem Kalk mit gespanntem Dampf übergetrieben (*ausgedämpft*). Das Destillat, welches durch eine Kühlschlange geleitet wird, trennt sich in zwei Schichten, nämlich in Anilin und eine wässerige Lösung von Anilin in Wasser (*Anilinwasser*), welche durch Abheben oder Ablassen von einander geschieden werden. Das ca. 2 bis 3 Proc. Anilin enthaltende Anilinwasser bildet die obere Schicht und wird zum Speisen der Dampfkessel, welche den Dampf zum Uebertreiben des Anilins liefern, verwendet. In Fabriken, welche mehrere Anilinsorten darstellen, hat man dann auch verschiedene Dampfkessel, Leitungen etc. zum Destilliren von Anilin für Roth oder von Anilin für Blau. Das Anilin wird durch Destillation aus schmiedeeisernen Kesseln gereinigt. 100 Thle. Nitrobenzol liefern gegen 67 Thle. Anilin (berechnet 75,6 Thle.). Die *Eisenrückstände* bestehen aus metallischem Eisen, aus den Oxyden und Chloriden des Eisens und aus vielen theerigen Stoffen. Sie werden verhüttet, auf Eisenvitriol verarbeitet, gemischt mit Magnesiacement für künstliche Steine verwendet, ferner der Kalk-Magnesiacementmasse zugesetzt, aus welcher die basischen Ziegel für den Entphosphorungsprocess des Eisens nach *Thomas* hergestellt werden u. s. w.

Edward D. Kendall[1]) in Brooklyn liess sich auf die Darstellung von Anilin und Toluidin *durch Elektrolyse* ein Patent ertheilen, welches jedoch bereits erloschen ist (D. R.-P. Nr. 21131 vom 25. Januar 1882). Nach diesem Verfahren wird Nitrobenzol oder eine Mischung von Nitrobenzol und Nitrotoluol in ein poröses Gefäss gebracht, das eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure oder salzhaltigem Wasser enthält, und mit der negativen Elektrode der Batterie oder Leitung verbunden ist. Es ist vortheilhaft, der negativen Elektrode eine vibrirende Auf- und Abwärtsbewegung zu ertheilen, weil dadurch eine weit innigere Mischung der in dem Gefässe befindlichen Elemente und eine jedesmalige Berührung des Nitrobenzols mit dem Wasserstoff in dem Momente, wo derselbe vom Sauerstoff des Wassers abgeschieden wird, hervorgebracht wird. Um aber

[1]) Vergl. auch Ber. (1883) **16**, 96.

diese Verbindung noch sicherer zu machen, versieht Kendall die Elektrode, die meistens aus einer Kohlenplatte besteht, mit einem Ueberzuge von Zeug oder anderem Faserstoff, dessen unteres Ende in die flüssigen Nitroverbindungen eintaucht und dieselben beim Vibriren jedesmal an den Flächen der Kohlenplatte emporhebt, wo sie dann unter Einwirkung des Stromes mit dem frei werdenden Wasserstoff innig gemischt werden. In diesem Zeugüberzuge können noch Löcher angebracht werden, um eine freie Cirkulation der Flüssigkeit in dem porösen Gefässe zu gestatten.

Eigenschaften. Das Anilin bildet eine farblose, ölige, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche ziemlich stark lichtbrechend ist (Brechungsexponent = 1,577). An der Luft und am Licht färbt es sich bald braun. In einer Kältemischung wird es fest und schmilzt bei —8°. Es siedet bei 182°. Mit den Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig.

Für das specifische Gewicht wurden bei verschiedenen Temperaturen folgende Zahlen gefunden. Bei 0° = 1,0361; bei 11,63° = 1,0276; bei 15° = 1,0265; bei 17,5° = 1,024; bei 20° = 1,0195; bei 25,7° = 1,0131; bei 30° = 1,0112; bei 40° = 1,0025; bei 50° = 0,9937; bei 60° = 0,9850; bei 70° = 0,9763; bei 100,9° = 0,9484.

Das Anilin ist in Wasser ziemlich löslich und zwar löst sich 1 Thl. Anilin nach Städeler und Arndt[1]) in 31 Thln. Wasser bei 12,5°. Alexejeff[2]) fand, dass Anilin und Wasser sich gegenseitig lösen, aber selbst bei 150° nicht in jedem Verhältnisse mischbar sind. 100 Thle. Anilinwasser enthalten:

bei 16°: 3,11 Proc. Anilin
„ 56°: 3,58 „ „
„ 82°: 5,18 „ „

100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten:

bei 8°: 4,58 Proc. Wasser
„ 25°: 4,98 „ „
„ 39°: 5,43 „ „
„ 68°: 6,04 „ „

Anilin löst sich nach Lidow[3]) in allen Verhältnissen schon in einer 50procentigen Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser; bei 18° lösen 100 Thle.

einer 35procentigen Lösung salzsauren Anilins 50,4 Thle. Anilin
„ 30 „ „ „ „ 39,2 „ „
„ 25 „ „ „ „ 18,3 „ „
„ 12 „ „ „ „ 5,3 „ „
„ 5 „ „ „ „ 3,8 „ „

[1]) Centr. 1864, 705. — [2]) Ber. (1877) **10**, 708. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2297.

Beim Steigen der Temperatur wird die Löslichkeit bedeutend grösser. Eine Lösung vom specif. Gewicht 1,08 wird zuweilen als Anilinöl verkauft, da sie auch ihrer Farbe und dem Geruch nach demselben sehr ähnlich ist.

Das Anilin ist leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen und den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Es ist selbst ein gutes Lösungsmittel für viele sonst schwer lösliche Substanzen, z. B. für Indigblau oder Anilinblau; es löst ferner leicht Kampher, Kolophonium, Schwefel, Phosphor, hingegen nicht Kautschuk und Kopal. Das Anilin besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Angezündet brennt sein Dampf mit russender Flamme.

Das Anilin koagulirt Eiweiss; es ist ein starkes Gift [1]), dessen Wirkung nach Turnbull und Letheby sich speciell im Nervensystem äussert. Seine Salze sind weniger giftig als die freie Base. Grandhomme [2]) äussert sich über die physiologische Wirkung des Anilins etwa in folgender Weise. Das Anilin wirkt in erster Reihe auf das Centralorgan der Athmung, und zwar anfangs erregend, später lähmend. In zweiter Reihe scheint gleichzeitig eine Einwirkung auf die peripheren Vagusendigungen in der Lunge vorhanden zu sein. In den leichtesten Fällen von Anilinvergiftung, wie man solche an heissen Tagen in den Reduktionsräumen nicht selten beobachtet, überfällt den Arbeiter ein Zustand, welcher einer leichten Trunkenheit gleicht. Der Gang ist taumelnd, die Sprache schwerfällig, der Kopf eingenommen, der Lippensaum ist bläulich, die Gesichtsfarbe fahl, der Appetit fehlt vollständig. Manchmal — in besonders leichten Fällen — empfinden die Arbeiter von ihrer Intoxikation mit Anilin gar nichts, und nur die Umgebung, speciell die Aufseher, welche in dieser Richtung instruirt sind, erkennen die Intoxikation an dem Blauwerden der Lippen. Günstig bei Anilinvergiftungen wirkt der Gebrauch eines salinischen Laxans, und zwar wird in Höchst Bittersalz oder Karlsbadersalz gegeben. Entschieden ungünstig und die Symptome steigernd ist der Genuss von Alkohol. Bei ernsteren Fällen (z. B. bei Durchtränkung der Kleider mit Anilin) wird die Farbe der Lippen dunkelblau, selbst schwarz. Der Gang wird so unsicher und der Schwindel so stark, dass der Kranke zu Boden stürzt. In diesen Fällen sind Reizmittel in Form von Uebergiessungen oder der innerlichen Anwendung von Aether, Tinct. Moschi etc. indicirt.

Zersetzungen. Das Anilin ist ein sehr reaktionsfähiger Körper, dessen Umwandlungen auf das Genaueste, wie von keiner anderen Base, studirt worden sind; hier sollen nur die wichtigsten seiner Zersetzungen beschrieben werden. Wird das Anilin durch eine zum Glühen erhitzte Röhre geleitet, so entweichen Blausäure und Ammoniak; in dem braunen ölförmigen Destillate finden sich (ausser unverändertem Anilin) Benzol, Benzonitril und Karbazol.

---

[1]) Runge, Pogg. Ann. **31**, 65; **32**, 331; A. W. Hofmann, Ann. (1843) **47**, 53; Wöhler und Frerichs, ibid. (1848) **65**, 343; Schuchardt, Jahresber. 1861, 495. — [2]) Die Theerfarben-Fabriken der Aktien-Gesellschaft Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning etc. Heidelberg 1883.

Sehr interessant und wichtig ist das Verhalten des Anilins gegen Oxydationsmittel. Dasselbe ist wesentlich nach dem jedesmaligen Oxydationsmittel, auch der Temperatur und den Mengenverhältnissen ein verschiedenes und hängt ferner davon ab, ob das Anilin allein der Oxydation unterworfen wird, oder ob noch gleichzeitig andere oxydirbare Substanzen zugegen sind. In einigen Fällen tritt auch der als Oxydationsmittel wirkende Körper in das Anilinmolekül nach Abspaltung von Sauerstoff ein und giebt zur Bildung komplicirt zusammengesetzter Substanzen, welche öfters als Farbstoffe Anwendung finden, Veranlassung.

Wird das Anilin der Luft ausgesetzt, so färbt es sich nach einiger Zeit zuerst gelb, dann roth, schliesslich braun und geht in ein Harz über, welches von Wasser mit gelber Farbe gelöst wird. Die hierbei entstehenden Körper sind bisher noch nicht näher studirt worden. Es ist möglich, dass Azobenzol und Chinonanilid bei dieser Zersetzung auftreten. Nach Rosenstiehl[1]) erleidet das reine Anilin keine Verharzung. Es ist jedoch nach seinen Untersuchungen äusserst schwierig, chemisch reines Anilin herzustellen. Weder das aus Benzoësäure, noch das aus Anthranilsäure, noch ein aus mehrfach krystallisirtem und abgepresstem Benzol dargestelltes Anilin zeigte sich frei von Ortho-toluidin. Auch Nietzki[2]) konnte nicht nur in allen Anilinen des Handels, sondern auch in der aus Indigo dargestellten Base Ortho-toluidin nachweisen. Nur dadurch gelang es Rosenstiehl, ein annähernd reines Produkt zu erhalten, dass er Fliesspapier mit möglichst reinem Anilin tränkte und das letztere, das so auf eine grosse Oberfläche vertheilt war, einige Monate lang in einem Glasballon der Einwirkung der Luft und des Sonnenlichtes aussetzte. Die unveränderte Base zeigte sich hierauf nahezu frei von Ortho-toluidin. Kaliumpermanganat (Glaser) oder Kaliumferricyanid verwandelt das Anilin in alkalischer Lösung in Azobenzol. Ebenso wirkt nach Leeds[3]) Wasserstoffsuperoxyd. Durch Oxydation mit Arsensäure (Girard, de Laire und Chapoteaut) oder Quecksilberchlorid entstehen violette Farbstoffe, besonders das Violanilin: $C_{18}H_{15}N_3$. In ähnlicher Art wirkt der Sauerstoff des Nitrobenzols in Gegenwart von Salzsäure und Eisen, oder Azoverbindungen. Fuchsin entsteht unter diesen Bedingungen nicht. Eine Lösung von freiem Anilin wird nach Runge durch Chlorkalklösung violett gefärbt. Diese bekannte Reaktion auf Anilin ist sehr empfindlich. Ihre Empfindlichkeit wird aber nach Jacquemin[4]) durch einen Zusatz von Schwefelammonium noch bedeutend erhöht. Als Grenze der Reak-

---

[1]) Compt. (1876) **82**, 380; Wagner's Jahresber. 1876, 954. — [2]) Ber. (1877) **10**, 1158. — [3]) Ber. (1881) **14**, 1384. — [4]) Ber. (1876) **9**, 1433.

tion (mit Schwefelammonium) giebt Jacquemin die Lösung von 1 Thl. Anilin in 250 000 Thln. Wasser an. Löst man Anilin in koncentrirter Schwefelsäure auf und setzt etwas festes Kaliumdichromat hinzu, so färbt sich die Lösung zuerst roth, dann blau (Beissenhirz). Eine saure wässerige Lösung von schwefelsaurem Anilin liefert mit einer Lösung von Kaliumdichromat zuerst einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz der Kaliumdichromatlösung schwarz gefärbt wird (Anilinschwarz). Beim Kochen der Lösung entweicht mit den Wasserdämpfen das bei 127° schmelzende Chinon. Anilinschwarz entsteht ferner durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat in Gegenwart von Kupfersalzen.

Von hervorragender Bedeutung für die Farbentechnik sind diejenigen Reaktionen des Anilins, welche auf einer Oxydation dieses Körpers in Gegenwart von anderen organischen Substanzen beruhen, wobei letztere mit dem Rest des Anilins unter Bildung von Kondensationsprodukten zusammentreten. Auf einer solchen Reaktion beruht die Bildung des Mauvanilins bei der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Chlorkalk, Bleisuperoxyd etc. auf toluidinhaltiges Anilin in wässeriger Lösung. Wird Anilin in Gegenwart von *p*-Phenylendiamin oder Para-toluylendiamin oxydirt, so entsteht ein Safranin. Durch Erhitzen mit Arsensäure, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat u. s. w. in Gegenwart von homologen Basen, welche Methylgruppen enthalten, werden öfters sowohl Wasserstoffatome in dem Benzolrest des Anilins, als auch in einer Methylgruppe der homologen Basen entfernt, und es vereinigen sich die Reste zu Derivaten des Triphenylmethans und deren Homologen. So erfolgt aus Anilin und Para-toluidin die Bildung von Pararosanilin. Analog ist die Entstehung des gewöhnlichen Fuchsins aus einem Gemenge von Anilin, Para-toluidin, Ortho-toluidin und Arsensäure (Arsensäureverfahren) zu denken. Meta-toluidin[1]) erzeugt einen violetten Körper. Xylidin wirkt auf Anilin in Gegenwart von Arsensäure ähnlich wie *p*-Toluidin, dagegen nicht Benzylamin[2]). In einigen Fällen wirkt der in das Anilinmolekül eintretende Körper selbst als Oxydationsmittel. Dieses findet bei der Darstellung des Fuchsins durch Erhitzen von Anilin und Nitrotoluol (Nitrobenzolverfahren) in Gegenwart von Eisenchlorid etc. statt. Bei Anwendung von reinem Nitrobenzol und reinem Anilin wird das mit Violanilin wahrscheinlich identische Azodiphenylblau gebildet. Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Azoxybenzol und kann auch durch Erhitzen von salzsaurem Anilin

[1]) Ber. (1879) **12**, 445. — [2]) Ber. (1869) **2**, 378.

mit Azobenzol oder Amidoazobenzol oder Anilin mit salzsaurem Amidoazobenzol erhalten werden.

Anilin liefert mit Chlor Trichloranilin und Trichlorphenol, mit Brom Tribromanilin, mit Jod Monojodanilin; Cyan wirkt nicht substituirend auf Anilin ein, sondern erzeugt das sogenannte Cyananilin: $C_{14}H_{14}N_4$. Ein gleichzeitig Chlor und Sauerstoff abgebendes Gemisch, z. B. chlorsaures Kalium und Salzsäure, verwandelt Anilin in Chloranil. Koncentrirte Schwefelsäure führt Anilin zuerst in Sulfanilsäure, dann in Amidobenzoldisulfosäure über. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin ist je nach den Bedingungen, unter denen diese Körper auf einander einwirken, verschieden. Leitet man salpetrige Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin, so entsteht zunächst Diazoamidobenzol; in einer warmen alkoholischen Lösung von Anilin wird Amidoazobenzol gebildet. Trägt man Anilin in Alkohol ein, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, und erhitzt die Lösung zum Kochen, so werden unter Entwickelung von Stickstoff Aldehyd, Benzol und Phenetol gebildet. Wird hingegen in die kalt gehaltene Lösung eines Anilinsalzes salpetrige Säure eingeleitet, so entsteht ein Salz des Diazobenzols, war die Lösung des Salzes nicht abgekühlt, so bildet sich Phenol. Durch längeres Erhitzen mit 100 Thln. Wasser auf 310° konnte Anilin nach Berthelot[1]) nicht in Phenol umgewandelt werden.

Ziemlich eingehend ist das Verhalten des Anilins gegen die Alkohole und die denselben entsprechenden Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe studirt worden. Hierbei entstehen je nach den Versuchsbedingungen entweder sekundäre und meistens gleichzeitig tertiäre Basen und Ammoniumbasen, oder primäre, dem Anilin homologe Basen; in einigen Fällen werden jedoch Substanzen gebildet, bei welchen die Reste der Alkohole gleichzeitig mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns und mit dem Stickstoffatom des Anilins vereinigt sind. Dieses tritt z. B. bei der Darstellung von Chinolin oder Chinaldin aus Anilin und Glycerin, resp. Aldehyd ein. Lässt man die Chlorverbindungen, Bromverbindungen oder Jodverbindungen der einwerthigen Radikale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. auf Anilin reagiren, so werden schon bei niedriger Temperatur methylirte, äthylirte, amylirte u. s. w. Aniline und bei weiterer Behandlung Ammoniumverbindungen erzeugt. Statt dass man z. B. Chlormethyl auf Anilin reagiren lässt, kann man auch salzsaures Anilin mit Methylalkohol auf gegen 200° erhitzen. Beide Methoden werden in der Technik angewendet. Bei höherer Temperatur tritt die Methylgruppe an den Benzolkern, und es entstehen die Amidoverbindungen von

[1]) Jahresber. 1870, 540.

den Homologen des Benzols. Letztere Reaktion tritt leichter mit den Homologen des Methylalkohols ein. Wird daher z. B. salzsaures Anilin mit Isobutylalkohol auf 230° erhitzt, so entsteht der Hauptsache nach Amidoisobutylbenzol [Studer][1]). Ganz analog verhalten sich die Halogenverbindungen zweiwerthiger Alkoholradikale gegen Anilin. Aus Aethylenbromid und Anilin entstehen nach A. W. Hofmann[2]) Aethylendiphenyldiamin und Diäthylendiphenyldiamin. Das Aethylidenchlorid liefert nach Schiff[3]) Aethylidendifenamin und Diäthylidendifenamin. Die beiden letzteren Basen wurden von demselben Chemiker[4]) auch aus Acetaldehyd und Anilin oder einigen Salzen desselben erhalten. G. Schultz[5]) stellte dieselben Basen auch durch Einwirkung von Anilin auf Paraldehyd, Krotonaldehyd oder Acetal dar. Ganz anders verläuft jedoch die Reaktion, wenn man auf Anilin in stark salzsaurer Lösung und in Gegenwart von Aluminiumchlorid Aldehyd, Paraldehyd, Aldol oder Krotonaldehyd einwirken lässt, indem unter diesen Umständen ein Methylchinolin, das sogenannte Chinaldin gebildet wird (Döbner und v. Miller[6]). Dieselbe Base wurde auch durch Kochen von Anilin mit Aethylenalkohol[7]), Nitrobenzol und Schwefelsäure gewonnen. Eine homologe Verbindung entsteht nach C. Beyer[8]), C. Engler und P. Riehm[9]) durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Aceton. Aethylenoxyd erzeugt mit Anilin nach Demole[10]) Oxyäthylenanilin. Lässt man Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und koncentrirte Schwefelsäure auf einander einwirken, so entsteht nach Skraup Chinolin. Aus Anilin, Glycerin und Chlorzink wird neben anderen Produkten nach Fischer und Germann[11]) Skatol erhalten. Epichlorhydrin liefert nach J. v. Hörmann[12]) mit Anilin und Homologen desselben Verbindungen, welche durch Oxydation mittelst Chloranil in unbeständige blaue Farbstoffe übergehen. Dagegen wird aus Anilin, Nitrobenzol, Epichlorhydrin und Schwefelsäure Chinolin erhalten (G. Schultz[13]).

In ganz analoger Weise können die Radikale von aromatischen Alkoholen in die Amidogruppe des Anilins eingeführt werden. Benzylchlorid liefert Salzsäure und Benzylanilin. Benzaldehyd, welchen man als Anhydrid des zweisäurigen Benzylenalkohols: $C_6H_5.CH(OH)_2$ auffassen kann, verwandelt das Anilin unter Abspaltung von Wasser in Benzylenanilin. Der letztere Körper kann

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1472, 2186. — [2]) Jahresber. 1858, 352; 1859, 387. — [3]) Ann. (1864) **131**, 118. — [4]) Ann. (1864 bis 1865) Suppl. **3**, 344. — [5]) Ber. (1883) **16**, 2600; vergl. Ber. (1884) **17**, 657, 996. — [6]) Ber. (1881) **14**, 2816. — [7]) Ber. (1881) **14**, 2813. — [8]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **32**, 48; (1885) N. F. **32**, 489. — [9]) Ber. (1885) **18**, 2245, 3296; vergl. Ber. (1885) **18**, 1341. — [10]) Ann. 1874) **173**, 127. — [11]) Ber. (1883) **16**, 710. — [12]) Ber. (1882) **15**, 1541. — [13]) Unveröffentl. Unters.

auch aus Anilin und Benzalchlorid dargestellt werden. Hingegen liefert das Benzotrichlorid, das Chlorid des Benzenylalkohols: $C_6H_5 . C(OH)_3$ mit Anilin Benzenyldiphenylamidin: $C_6H_5 . C\langle \begin{matrix} N . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}$. In allen diesen Fällen werden Wasserstoffatome in der Amidogruppe durch die Reste von aromatischen Alkoholen ersetzt. Anders wirken die genannten Chloride und der Benzaldehyd auf Anilinsalze in Gegenwart von Kondensationsmitteln, am besten von Chlorzink, ein. Dabei bleibt die Amidogruppe ungeändert, und es treten Wasserstoffatome aus dem Benzolrest aus, wobei theilweise aus obigen Verbindungen isomere Körper entstehen. Es liefern:

Benzylchlorid: Amidodiphenylmethan,
Benzaldehyd oder Benzalchlorid: Diamidotriphenylmethan,
Benzotrichlorid: Diamidotriphenylkarbinol [1]).

Um Wasserstoffatome in der Amidogruppe des Anilins durch aromatische Reste zu ersetzen, erhitzt man Anilinchlorzink mit Phenolen oder Anilin mit den salzsauren Salzen aromatischer Monamine oder Anilinchlorhydrat mit den Monaminen selbst. In dem ersten Falle wird Wasser, in den beiden anderen Ammoniak abgespalten. So wird aus Anilinchlorzink und Phenol bei 250 bis 260° Diphenylamin gebildet, aus Anilin, β-Naphtol und Chlorzink entsteht bei 180 bis 200° Phenyl-β-naphtylamin (V. Merz und W. Weith). Wird Anilin mit salzsaurem Anilin auf etwa 250° unter Druck erhitzt, so entsteht neben Ammoniak Diphenylamin; Toluidin erzeugt bei 280° Tolylphenylamin, Xylidin bildet Phenylxylylamin, aus Naphtylamin wird Phenylnaphtylamin erzeugt u. s. w.

Um Säureradikale in die Amidogruppe des Anilins einzuführen, erhitzt man letzteres mit den Halogenverbindungen organischer Säureradikale, mit organischen Säureanhydriden, starken organischen Säuren oder deren Aethern. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid verwandelt das Anilin sofort in Acetanilid. Letzteres entsteht auch schon bei längerem Kochen von Anilin mit der gleichen Menge Eisessig. Aus Anilin und Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid entsteht Benzanilid. Oxanilid bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure oder Oxaläther.

Kalium löst sich in Anilin beim gelinden Erwärmen leicht unter Wasserstoffentwickelung (unter Luftabschluss) zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, welche Anilinkalium: $C_6H_5 . NHK$, und Dikaliumanilin: $C_6H_5 . NK_2$, zu enthalten scheint, wenigstens lieferte Brombenzol hiermit Diphenylamin und Triphenylamin: $(C_6H_5)_3N$ (Merz und Weith). Bei Oxydation dieser Anilinkaliumverbindungen entsteht nach Anschütz und

[1]) Ber. 15, 232.

G. Schultz[1]) Azobenzol. Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel entweicht Schwefelwasserstoff, und es wird — besonders leicht bei Gegenwart von Bleioxyd — Diamidophenylsulfid [Thioanilin][2]): $C_{12}H_{12}N_2S = (C_6H_4 . NH_2)_2S$, gebildet. Dasselbe bildet farblose, bei 105° schmelzende Nadeln und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Wird Anilin (3 Thle.) mit Harnstoff (3 Thln.) auf 150 bis 170° erwärmt, so entsteht Diphenylharnstoff[3]): $(C_6H_5 . NH)_2CO$, welcher seidenglänzende, bei 235° schmelzende Nadeln bildet. Schwefelkohlenstoff und Anilin in alkoholischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Aetzkali, erhitzt, wird in Diphenylsulfoharnstoff: $(C_6H_5 . NH)_2CS$, verwandelt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bildet farblose, bei 144° schmelzende Blättchen. Chloroform und Anilin erzeugten Methenyldiphenylamin: $CH{<}^{N . C_6H_5}_{NH . C_6H_5}$, bei Gegenwart von Aetzkali entsteht in alkoholischer Lösung das durch seinen furchtbaren Geruch kenntliche Phenylkarbylamin: $C_6H_5 . NC$.

Phosgengas liefert mit Anilin Diphenylharnstoff. Wird letzterer in geschmolzenem Zustande mit Phosgen behandelt, oder wird Phosgen über geschmolzenes, trockenes, salzsaures Anilin geleitet, so destillirt Phenylcyanat[4]): $C_6H_5 . N . CO$, über.

Handelsprodukt und Bestimmung.

Unter dem Namen Anilinöl kommen besonders vier verschiedene Produkte in den Handel und zwar:

1. Anilin für Blau oder Blauanilin,
2. Anilin für Roth oder Rothanilin,
3. Anilin für Safranin,
4. Flüssiges Toluidin.

Da nur das erste dieser Präparate, das Anilin für Blau, im Wesentlichen reines Anilin sein soll, die anderen aber stets Gemische von Anilin mit homologen Basen sind oder nur aus letzteren bestehen, so ist nur dieses hier besprochen. Die anderen drei Produkte sind bei den Toluidinen näher beschrieben.

Das Anilin für Blau wird aus technisch reinstem Benzol dargestellt und muss daher aus nahezu reinem Anilin: $C_6H_5 . NH_2$, bestehen. Das technische Produkt ist in der That gewöhnlich ein fast chemisch reines Amidobenzol. Es enthält jedoch immer noch etwas Wasser und manchmal Benzol, Nitrobenzol, Ammoniak und schwefelhaltige Substanzen (Amidothiophen?). Die Summe der Verunreinigungen beträgt ausser Wasser gewöhnlich kaum 0,5 Proc.

Das Anilin selbst wird leicht durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel, besonders Chlorkalklösung, durch seine Acetverbindung,

[1]) Ber. (1876) **9**, 1398; (1877) **10**, 1802. — [2]) Ibid. (1870) **3**, 978; (1871) **4**, 384; (1874) **7**, 384, 1164. — [3]) Ann. (1864) **131**, 252. — [4]) W. Hentschel, Ber. (1884) **17**, 1284; vergl. Ber. (1885) **18**, 516.

ferner durch sein specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt erkannt.

Von dem Blauanilin müssen bei der Destillation nach der S. 168 angeführten Methode mindestens 90 Proc. bis 182° übergehen. Eine Verunreinigung des Anilins mit Nitrobenzol oder Kohlenwasserstoffen ist leicht nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, wenn man eine abgemessene Menge Anilin in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Messcylinder mit verdünnter Salzsäure schüttelt. Hierbei bleiben Nitrobenzol und die Kohlenwasserstoffe ungelöst und können zu genauerer Untersuchung der sauren Lösung durch Aether entzogen werden. Die ersten Antheile des mit Wasserdampf destillirten und dann fraktionirten Anilins enthalten noch grössere Mengen (bis ca. 3 Proc.) Wasser. Hierauf ist bei der Analyse durch Destillation Rücksicht zu nehmen, und sind eventuell dergleichen Oele mit festem Kalihydrat zu trocknen. Im Folgenden sind die Resultate der Destillationen einiger Muster Blauöl gegeben. Es gingen über von 100 ccm:

Specif. Gewicht bei 15°	I. 1,027	II. 1,0265	III. 1,027	IV. 1,026	V. 1,027
bis 180°	3	—	—	2	—
„ 181°	6	3	—	2,5	—
„ 181,5°	10	11	7	9	5
„ 182°	77	55	96	90	95
„ 182,5°	90	90	—	—	—

Anwendung. Das Blauanilin dient zur Darstellung von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Chinolin, Chinaldin, Phenylhydrazin, Diphenylamin, Sulfanilsäure, Indulin, Anilinsalz, Anilinschwarz, Fuchsin (resp. Para-rosanilin), Anilinblau, Amidoazobenzol, Diazobenzolsalzen für einige Azofarbstoffe etc.

Die Versendung des Anilins geschieht in eisernen Fässern oder Flaschen.

Salze. Das Anilin ist eine ziemlich starke Base, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze von dem Typus der Ammoniaksalze liefert. Es erzeugt auch, wie das Ammoniak, mit einigen Metallsalzen Doppelsalze. Seine wässerige Lösung zeigt allerdings nur sehr schwach alkalische Reaktion; letztere ist nur durch sehr

empfindliche Pflanzenfarben, z. B. den Farbstoff der Dahlia, welchen sie in Grün verwandelt, nachzuweisen; rothes Lackmuspapier wird hingegen nicht gebläut und Kurkumapapier nicht gebräunt. In der Hitze treibt es das Ammoniak aus seinen Salzen aus, doch werden die Anilinsalze in der Kälte durch Ammoniak zersetzt und unter Abscheidung freien Anilins in Ammoniaksalze verwandelt. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden erleiden, so weit es bekannt ist, durch freies Anilin keine Veränderung, aus Eisen- und Thonerdesalzen werden durch wässerige Anilinlösung Eisenoxyd und Thonerde gefällt. Die Anilinsalze reagiren auf Lackmus[1]) sauer und greifen Metalle stark an.

Das salzsaure Anilin: $C_6H_5.NH_2.HCl$, wird im Grossen in folgender Weise dargestellt. Man mischt in thönernen Töpfen von 100 bis 350 kg Inhalt 100 Thle. reines Anilin und 130 bis 135 Thle. Salzsäure und lässt das Gemenge so lange stehen, bis es erkaltet ist und keine Krystalle mehr absetzt. Die Mutterlauge wird abgelassen, die Krystalle werden mittelst einer Centrifuge abgeschleudert und in einer Trockenkammer vollständig getrocknet. Die beim Ausschleudern ablaufenden Laugen werden eingedampft. Beim Erkalten bilden sich wieder Krystalle, welche gleichfalls ausgeschleudert und getrocknet werden. Aus den zuletzt bleibenden Laugen wird das Anilin mit Kalk abgeschieden und durch Destillation mit Dampf übergetrieben. Das salzsaure Anilin krystallisirt in grossen, meist etwas grau gefärbten Blättern oder in Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol löslich, bei 192° schmelzbar und bei höherer Temperatur unverändert flüchtig sind. Es geht mit vielen Metallchloriden Doppelverbindungen ein, von denen das Platindoppelsalz: $(C_6H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, und das weniger beständige Golddoppelsalz gelbe Nadeln bilden. Das salpetersaure Anilin: $C_6H_5.NH_2.HNO_3$, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln oder koncentrisch gruppirten Nadeln, welche bei etwa 190° Zersetzung erleiden und dabei unter anderen Produkten Nitranilin liefern (Béchamp). — Das neutrale schwefelsaure Anilin: $(C_6H_5.NH_2)_2.H_2SO_4$, bildet eine in Wasser und Alkohol schwer, in Aether unlösliche Verbindung, welche bei höherer Temperatur (auch beim Kochen mit Anilin) in Sulfanilsäure übergeht. Seine Unlöslichkeit in Aether wird bei der Trennung von Anilin und Methylanilin benutzt. Das saure Sulfat[2]): $C_6H_7N.H_2SO_4$, ist sehr leicht zersetzlich. Das essigsaure Salz konnte bisher nicht in Krystallen erhalten werden. Das oxalsaure Anilin: $(C_6H_5.NH_2)_2H_2C_2O_4$, ist schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich, leicht in den heissen Lösungsmitteln, und bildet schöne Prismen.

---

[1]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 315. Nach Lunge (Dingl. (1884) **251**, 40) ist Methylorange für Anilinsalze neutral, Anilin zeigt die Reaktion der Basen. Ganz ebenso verhalten sich *o*- und *p*-Toluidin, Xylidin, *m*- und *p*-Phenylendiamin. Beim Titriren werden mit Anilin und *o*-Toluidin keine brauchbaren Resultate erhalten, weil der Farbenübergang nicht scharf ist. Bei *p*-Toluidin (gelöst in 25 Proc. Alkohol) ist der Farbenübergang jedoch sehr scharf und das Resultat zeigte 97 bis 99 Proc. der Theorie an. Chinolin zeigte ziemlich scharfen Uebergang und die genauesten Resultate. — [2]) Ch. Wellington und B. Tollens, Ber. (1885) **18**, 3313.

Um freies Anilin in der Lösung eines Anilinsalzes zu erkennen, setzt man eine säurefreie Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu. Letztere wird durch freies Anilin grünlichbraun gefärbt, während sie durch Anilinsalze unverändert bleibt. Zur Erkennung der freien Säure im salzsauren Anilin dient Fuchsinpapier, welches durch eine neutrale Lösung jenes Salzes nicht verändert, durch freie Säure jedoch entfärbt wird.

Das salzsaure Anilin findet in grossen Massen Anwendung zur Darstellung von Anilinschwarz. Von dem technischen Präparat wird verlangt, dass es möglichst weisse, grosse Krystallblätter bildet. Gewöhnlich ist es durch oberflächliche Oxydation etwas grünlichgrau gefärbt. Die wässerige Lösung darf nicht sauer reagiren. Bei der Analyse ist der Wassergehalt zu bestimmen. Es enthält bisweilen etwas Salmiak oder Kochsalz, welche beim Auflösen des Anilinsalzes in absolutem Alkohol zurückblieben. Wird der Rückstand vorsichtig erhitzt, so sublimirt der Salmiak. Dabei zurückgebliebenes Kochsalz wird gewogen.

Acetanilid: $C_6H_5.NH.C_2H_3O$.

Das Acetanilid oder Phenyl-acetamid[1]) entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Anilin oder beim Erhitzen von essigsaurem Anilin. Es wird am besten durch Erhitzen von Anilin mit der gleichen Menge Eisessig am Rückflusskühler dargestellt und durch Destillation von Wasser, Essigsäure und essigsaurem Anilin befreit. Das Acetanilid ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Theerölen löslich und bildet aus Wasser weisse, glänzende, bei 115° schmelzende Krystallblätter. Es siedet bei 295°. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge wird es in Anilin und Essigsäure zerlegt. Salpetersäure verwandelt es zunächst in Wasser und ein Gemenge von *o*-Nitroacetanilid (Schmelzp. 78°), und *p*-Nitroacetanilid (Schmelzp. 207°), bei weiterem Nitriren in Dinitroacetanilid (Schmelzp. 120°). Brom führt es — am leichtesten und bequemsten in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff — zuerst in *p*-Bromacetanilid (Schmelzp. 165°) über; bei der weiteren Einwirkung von Brom entsteht Dibromacetanilid (Schmelzp. 146°) und schliesslich Tribromacetanilid (Schmelzp. 232°). Lässt man Natrium auf in Xylol gelöstes Acetanilid einwirken, so wird ein Wasserstoffatom in dem letzteren durch Natrium ersetzt. Das so gebildete Natriumacetanilid: $C_6H_5.N\begin{cases}Na\\CO.CH_3\end{cases}$ geht mit Jodmethyl in Acetylmethylanilin und Jodnatrium über. Salpetrige

[1]) Gerhardt, Ann. (1853) **87**, 164. Theoretisches über die Anilidbildung vergl. Ber. (1882) **15**, 1615, 2237, 2866.

Säure verwandelt das Acetanilid in das bei 40 bis 41° schmelzende, leicht zersetzliche Accetylphenylnitrosamin[1]: $C_6H_5.N\begin{cases}NO\\CO.CH_3\end{cases}$, welches als gelber Farbstoff [Helioxanthin][2]) in den Handel gebracht worden sein soll (?). Wird das Acetanilid mit Chlorzink bei 250 bis 270° geschmolzen, so entsteht Flavanilin[3]). Das Acetanilid verbindet sich mit Salzsäure[4]) in Aceton zu einer unbeständigen Verbindung.

Benzanilid: $C_6H_5.NH.COC_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Anilin, und bildet, aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende, bei 163° schmelzende Blättchen.

Phenylcyanat: $C_6H_5.NCO$.

Die Chemische Fabrik vorm. Hofmann und Schötensack in Ludwigshafen a. Rh. liess sich ein Patent[5]) (D. R.-P. Nro. 29929 vom 20. Mai 1884 ab) auf ein Verfahren zur Darstellung von Phenylcyanat ertheilen. Der Inhalt desselben ist folgender: Karbanilid zerfällt bei höherer Temperatur unter der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in Phenylcyanat und Salzsäure.

$$CO(NH.C_6H_5)_2 + COCl_2 = 2HCl + 2C_6H_5.NCO.$$

Dieselbe Umlagerung erfahren die Anilinsalze, z. B.:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + COCl_2 = 3HCl + C_6H_5NCO.$$

Zur Darstellung des Phenylcyanats im Grossen werden die erwähnten Körper in eisernen Kesseln zum Schmelzen gebracht und wird bei einer Temperatur zwischen 200° und 300° Chlorkohlenoxyd übergeleitet. In dem Salzsäurestrome geht das Cyanat in berechneter Menge über; dasselbe ist nach einmaligem Destilliren von konstantem Siedepunkt 163°.

Nitraniline.

Von den der Theorie nach möglichen Mononitro-amidobenzolen: $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, sind sämmtliche drei Modifikationen dargestellt worden. Dieselben entstehen nach Hübner und Frerichs[6]) gleichzeitig, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Anilin in kalter koncentrirter Schwefelsäure allmälig mit einer berechneten Menge rauchender Salpetersäure behandelt, die Lösung

[1]) O. Fischer, Ber. (1876) **9**, 463. — [2]) Zeitschr. chem. Grossgew. **2**, 266. — [3]) Ber. (1882) **15**, 1500; (1883) **16**, 68. — [4]) Nölting und Weingärtner, Ber. (1885) **18**, 1340. — [5]) Patent-Anspruch. Verfahren zur Darstellung von Phenylcyanat durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anilinsalze oder Karbanilid; vergl. Ber. (1885) **18**, 873. — [6]) Ber. (1877) **10**, 1716.

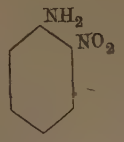
unter Abkühlung mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisirt. Die abgeschiedenen Nitraniline werden darauf abfiltrirt und mit Wasserdampf destillirt. Hierbei gehen die Ortho- und Metaverbindung über, während die Paraverbindung zurückbleibt. Die Orthomodifikation wird bei dieser Reaktion nur in kleiner Menge gebildet. Die drei Nitraniline können ferner durch vorsichtige Reduktion der drei bekannten Dinitrobenzole mit Schwefelammonium erhalten werden. Die Ortho- und Paraderivate entstehen ausserdem, wenn man Acetanilid nitrirt, die erhaltenen Nitroacetanilide[1]) (*o*- und *p*-) durch Krystallisation trennt und einzeln mit koncentrirter Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge behandelt. Sie werden ferner beim Erhitzen der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jod-nitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak erhalten und entstehen auch, wenn man die Aether der entsprechenden Nitrophenole[2]) mit alkoholischem Ammoniak erhitzt. Dass die *o*-Verbindung auch mit demselben Reagens aus *o*-Dinitrobenzol[3]) erhalten werden kann, ist schon S. 121 erwähnt worden. Das *o*-Nitranilin entsteht nach R. Nietzki und Th. Benckiser[4]) auch durch Erhitzen der *o*-Nitranilinsulfosäure mit Salzsäure.

Von den Dinitroamidobenzolen (Dinitranilinen) sind jetzt drei bekannt. α-Dinitranilin[5]) entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf α-Dinitrochlor-, α-Dinitrojod- und α-Dinitrobrombenzol, ferner auf α-Dinitroanisol oder beim Kochen von α-Dinitroacetanilid mit alkoholischem Kali. Das isomere β-Derivat[6]) wird aus den analogen β-Verbindungen erhalten. Das γ-Dinitranilin entsteht beim Erhitzen von γ-Dinitroanisol mit Ammoniak.

Das einzige bis jetzt bekannte Trinitroamidobenzol (Pikramid) entsteht aus Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol, Schmelzp. 83°) mit alkoholischem Ammoniak. Die Konstitution der bis jetzt bekannten Nitraniline ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Nitraniline	NH_2	NO_2	NO_2	NO_2	Schmelzpunkt
Mononitro- *o*-	1	2	—	—	71,5°
Mononitro- *m*-	1	3	—	—	114°
Mononitro- *p*-	1	4	—	—	147°
Dinitro- α-	1	2	4	—	183°
Dinitro- β-	1	2	6	—	138°
Dinitro- γ-	1	2	5	—	170°
Trinitro- (Pikramid)	1	2	4	6	188°

[1]) Körner, Jahresb. 1875, 344; vergl. Ber. (1884) **17**, 2719; (1886) **19**, 336. — [2]) Salkowski, Ber. (1873) **6**, 140. — [3]) Laubenheimer, ibid. (1878) **11**, 1155. — [4]) Ber. (1885) **18**, 294. — [5]) Ber. (1870) **3**, 126; (1872) **5**, 872; Jahresb. 1871, 708. — [6]) Ber. (1874) **7**, 370; Jahresb. 1875, 345.

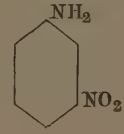
o-Nitranilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[2]NO_2\end{cases}$ = 

Mol.-Gew. 138.

Die Bildungsweisen des bei 71,5° schmelzenden *o*-Nitranilins sind oben angegeben.

Darstellung. Nach Nietzki und Benckiser[1]) erhält man das *o*-Nitranilin am besten durch Zersetzung der *o*-Nitranilinsulfosäure mit koncentrirter Salzsäure. Die *o*-Nitranilinsulfosäure wird entweder durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure oder einfacher aus Acetanilid erhalten. Im letzteren Falle löst man 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure unter Abkühlung und erwärmt das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade. Sodann wird noch 1 Thl. gewöhnliche Schwefelsäure zugesetzt, die Lösung abgekühlt und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die in etwas Schwefelsäure gelöst war, versetzt. Nach Beendigung dieser Operation giesst man das Gemisch auf Eis und lässt die erhaltene Lösung eine Zeit lang stehen, wobei Abspaltung der Acetylgruppe eintritt. Durch Ueberführen in das Kalksalz und Verwandeln des letzteren mit Potasche in das Kalisalz, Koncentration der Lösung desselben und Versetzen mit Kalilauge wird das *o*-nitranilinsulfosaure Kali erhalten, welches durch Erhitzen mit 10 Thln. Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht auf 170 bis 180° in *o*-Nitranilin übergeht. Letzteres wird durch Krystallisation aus Wasser gereinigt.

Die Acetverbindung schmilzt bei 78°.

m-Nitranilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[3]NO_2\end{cases}$ = 

Mol.-Gew. 138.

Darstellung. 1. Aus Dinitrobenzol. *m*-Dinitrobenzol wird in der Art reducirt, dass nur eine Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt wird. Man kann sich dabei sowohl des Eisens und der Salzsäure, als auch des Schwefelammoniums oder des Zinnchlorürs bedienen.

2. Aus Anilin. Ivan Levinstein in Manchester erhielt in Deutschland ein Patent[2]) auf das bereits S. 304 erwähnte Verfahren zur Darstellung von *m*-Nitranilin durch Behandeln von Anilin in koncentrirter Schwefelsäure gelöst mit der berechneten Menge Salpetersäure. Die in diesem Patent mitgetheilte Vorschrift lautet: 10 kg salpetersaures Anilin werden möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Portionen in 40 kg koncentrirte Schwefelsäure, welche auf $-5°$ abgekühlt ist, unter gutem Rühren eingetragen. Die Temperatur darf nicht über $+5°$ steigen. Hierauf wird die Lösung in 400 Liter Wasser

[1]) Ber. (1885) 18, 294. — [2]) D. R.-P. 30889 vom 26. Februar 1884 ab.

gegossen und vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird ausgewaschen, gepresst und in Salzsäure gelöst. Man lässt entweder das Chlorhydrat auskrystallisiren oder scheidet die Base ab und reinigt sie durch Krystallisation aus Toluol oder aus einem anderen Lösungsmittel. In analoger Weise werden die Nitroprodukte der homologen Basen und des α- und β-Naphtylamins dargestellt. Aus *o*-Toluidin entsteht ein bei 106° schmelzendes Nitro-*o*-toluidin, aus *p*-Toluidin eine bei 77 bis 78° schmelzende isomere Verbindung.

Patentanspruch: Die Umwandlung der salpetersauren Salze der aromatischen Amine wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin in Nitroamine durch Behandeln mit kalter, koncentrirter Schwefelsäure.

Das *m*-Nitranilin ist wenig in Wasser (bei 18,5° in 600 Thln.), leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in gelben, bei 114° schmelzenden Prismen. Es siedet bei 285°. Die Acetverbindung schmilzt bei 141°.

p-Nitranilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[4]NO_2\end{cases}$ =

Mol.-Gew. 138.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für das *p*-Nitranilin dient das aus Acetanilid darstellbare *p*-Nitracetanilid, welches sich als Hauptprodukt — neben der isomeren Orthoverbindung — beim Nitriren von Acetanilid bildet. Um das *p*-Nitroacetanilid zu gewinnen, verfährt man nach E. Nölting und A. Collin [1]) in folgender Weise.

1 kg Acetanilid wird in der Hitze gelöst in
1 kg Eisessig und nach dem Erkalten vermischt mit
4 kg Schwefelsäure von 66°. In diese mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung lässt man
0,590 kg Salpetersäure (1 Mol.) von 85 Proc. (= 1,478 specif. Gewicht) oder die entsprechende Menge einer Säure von 1,4 specif. Gewicht, gelöst in
1,2 kg Schwefelsäure von 66°, einlaufen.

Die Mischung bleibt eine Zeit lang stehen und wird dann in Eiswasser gegossen, wobei das Nitroacetanilid sich in gelblichweissen Flocken abscheidet. Es wird durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute beträgt über 95 Proc.

Das *p*-Nitracetanilid schmilzt bei 207° und geht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder starker Salzsäure in *p*-Nitranilin über.

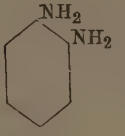
Das *p*-Nitranilin ist in 45 Thln. kochendem und 1250 Thln. Wasser von 18,5° löslich und krystallisirt in langen, gelben, bei 147° schmelzenden Nadeln. Das in grossen Tafeln krystallisirende Chlorhydrat wird vollständig durch Wasser zerlegt.

[1]) Ber. (1884) **17**, 262.

Diamidobenzole.

Die drei Diamidobenzole (Phenylendiamine), welche der Theorie nach möglich sind, können durch Reduktion der entsprechenden Dinitrobenzole oder der drei Nitraniline erhalten werden. Sie entstehen ferner durch Destillation der Diamidobenzoësäuren (4 bekannt) mit Kalk. Von den drei Isomeren finden die Meta- und die Paraverbindung technische Anwendung.

o-Phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[2]NH_2\end{cases}$ =



Mol.-Gew. 108.

Das Ortho-phenylendiamin wurde zuerst von Griess[1]) durch Destillation der beiden Diamidobenzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[2]NH_2\\[3]NH_2\end{cases}$, dargestellt. Zincke und Sintenis[2]) erhielten es durch Reduktion von *o*-Nitranilin, Rinne und Zincke[3]) von *o*-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure.

Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die bei 102° schmelzen und bei 252° sieden. Sein schwefelsaures Salz: $C_6H_4(NH_2)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Das Ortho-phenylendiamin wird durch viele Reagentien in Kondensationsprodukte verwandelt. Eisenchlorid ruft in verdünnter Lösung des salzsauren Salzes einen aus rubinrothen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der aus dem salzsauren Salz einer Base besteht [Griess][4]). Dieselbe wurde von C. Rudolph[5]) näher untersucht.

Ameisensäure führt die Base beim Kochen in

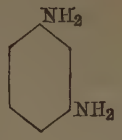
Methenylphenylendiamin[6]) . . . . . $C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\[2]N\end{cases}\!\!>CH$,

Essigsäure in Aethenylphenylendiamin[7]) . $C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\[2]N\end{cases}\!\!>CH.CH_3$,

über. Benzaldehyd erzeugt nach Ladenburg und Engelbrecht[8]) Phenylbenzaldehydin: $C_6H_4 : N_2(C_7H_6)_2$, analoge Verbindungen entstehen mit Anisaldehyd und Furfurol. Das Chlorid der Para-toluylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.Cl\\[4]CH_3\end{cases}$, erzeugt nach Hübner und Hanemann[9]) mit Orthophenylendiamin das bei 268° schmelzende Anhydrotoluyldiamidobenzol: $C_6H_4\begin{cases}NH\\N\end{cases}\!\!>C[1]C_6H_4[4]CH_3$. Salpetrige Säure verwandelt das

[1]) J. pr. Ch. (1871) N. F. **3**, 143. — [2]) Ber. (1873) **6**, 123. — [3]) Ibid. (1874) **7**, 1374; vergl. Hübner u. Störer, ibid. (1874) **7**, 1315. — [4]) Ibid. (1872) **5**, 202. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 2211. — [6]) Wundt, Ber. (1878) **11**, 826. — [7]) Ladenburg, Ber. (1875) **8**, 677. — [8]) Ber. (1878) **11**, 1653; Ladenburg u. Rügheimer, ibid. (1878) **11**, 1660. — [9]) Ber. (1877) **10**, 1712.

o-Phenylendiamin nach Ladenburg[1]) in Azimidobenzol: $C_6H_5N_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ \\ [2]N\end{cases}\!\!>\!NH$, welches aus einem Gemenge von Benzol und Toluol in weissen, bei 98,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

m-Phenylendiamin[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]NH_2\end{cases}$ = 

Mol.-Gew. 108.

Es entsteht bei der Reduktion von Meta-nitranilin oder Meta-dinitrobenzol mit den üblichen Reduktionsmitteln, am besten mit Zinn oder Eisen und Salzsäure. Es wurde von A. W. Hofmann in hochsiedenden Theilen des Anilins gefunden, wo es dann aus dem im Nitrobenzol vorkommenden Dinitrobenzol stammt. Die Base entsteht ferner durch Reduktion von Dinitrobrombenzol[3]) (Schmelzp. 72°) mit Zinn und Salzsäure und von β- und γ-Dinitrobenzoësäure[4]) mit demselben Reduktionsmittel. In dem ersteren Falle wird das Bromatom, in dem zweiten die Karboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Darstellung. Das geeignetste Reduktionsmittel, welches im Laboratorium zur Ueberführung von *m*-Dinitrobenzol in *m*-Phenylendiamin dienen kann, ist Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorürlösung. Man wendet 12 Thle. granulirtes Zinn auf 1 Thl. Dinitrobenzol an. Beim Erkalten der gebildeten Lösung scheidet sich das gebildete Zinndoppelsalz des salzsauren Phenylendiamins als weisser Krystallbrei ab. Es ist nicht nöthig, ausschliesslich Zinn anzuwenden, man verfährt auch so, dass man die Reaktion mit einer kleinen Menge Zinn einleitet und nach der Auflösung desselben so lange nach und nach Zink hinzusetzt, bis das Dinitrobenzol vollständig gelöst ist. Die Reaktion verläuft dann so, dass das Zink aus der Zinnlösung Zinn abscheidet und letzteres wieder von Neuem zur Wirkung gelangt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Phenylendiamin mit starker Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt. Fabrikmässig wird das *m*-Phenylendiamin durch Reduktion von Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure dargestellt. Es wird dann nicht isolirt, sondern die bei der Reduktion erhaltene Lösung nach dem Filtriren sofort auf Chrysoïdin oder Phenylenbraun verarbeitet.

Das *m*-Phenylendiamin schmilzt bei 63° und siedet bei 287°; in Wasser ist es leicht löslich.

Das salzsaure Salz bildet feine Nadeln. Wird die neutrale Lösung desselben mit einer neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kalium versetzt, so entsteht Triamidoazobenzol (Vesuvin, Phenylen-

[1]) Ber. (1876) **9**, 219; vergl. P. Griess, Ber. (1882) **15**, 1878. — [2]) Zinin, J. pr. Ch. (1844) **33**, 34. — [3]) Mills, Jahresb. 1864, 422; Gudemann, Jahresb. 1865, 412. — [4]) Zincke u. Sintenis, Ber. (1872) **5**, 791; Griess, ibid. (1874) **7**, 1223.

braun). Die letztere Reaktion[1]) ist sehr empfindlich und gestattet es noch, $^1/_{10}$ mg salpetrige Säure in 1 Liter Wasser, also 1 Thl. in 10 000 000 nachzuweisen. Lässt man eine zweiprocentige Lösung von salzsaurem *m*-Phenylendiamin in eine saure, wässrige Lösung von salpetriger Säure — aus einer Natriumnitritlösung vom spec. Gew. 1,1 und dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 bereitet — einfliessen, bis das Gemisch eine dunkelgelbe Farbe anzunehmen beginnt, so bildet sich nicht Phenylenbraun, sondern das Chlorid des *m*-Tetrazobenzols (Griess).

Lässt man salpetersaures Diazobenzol auf *m*-Phenylendiamin einwirken, so entsteht Chrysoïdin.

Wird das *m*-Phenylendiamin mit salzsaurem Anilin erhitzt, so entsteht ein violetter Farbstoff, mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin bei 190 bis 200° wird Salmiak und ein blauer Farbstoff gebildet, dessen salzsaures Salz in Alkohol, weniger in Wasser löslich ist und in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann [A. Krause][2]). Beim Kochen mit Eisessig geht das *m*-Diamidobenzol in die bei 191° schmelzende Diacetylverbindung über [Barbaglia][3]).

p-Phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}$ =

Mol.-Gew. 108.

Es entsteht bei der Reduktion von *p*-Dinitrobenzol [Rinne und Zincke][4]) und des aus *p*-Nitroacetanilid (Schmelzp. 207°) erhaltenen *p*-Nitroanilins[5]) (Schmelzp. 146°) mit Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure oder Jodwasserstoffsäure. Es kann ferner nach A. W. Hofmann bei der Reduktion von Dinitroazobenzol mit Zink und Schwefelsäure erhalten werden. Von Griess[6]) wurde das *p*-Diamidobenzol durch Destillation der α-Diamidobenzoësäure dargestellt. Martius und Griess[7]) erhielten es aus Amidoazobenzol mit Zinn und Salzsäure, Nietzki[8]) aus Anilinschwarz mit demselben Reduktionsmittel oder Phosphor und Jodwasserstoff neben Diamidodiphenylamin. B. Boasson[9]) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von *p*-Phe-

[1]) Griess, Ber. (1878) **11**, 624; Ann. (1870) **154**, 333; C. Preusse und F. Tiemann, Ber. (1878) **11**, 627. — [2]) Ber. (1876) **9**, 835. — [3]) Ibid. (1874) **7**, 1259. — [4]) Ber. (1874) **7**, 871. — [5]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1863, 421. — [6]) Ber. (1872) **5**, 200; (1874) **7**, 1224. — [7]) J. pr. Ch. (1866) **97**, 263. — [8]) Ber. (1878) **11**, 1097. — [9]) D. R.-P. Nr. 34472 vom 5. April 1885 ab. Der Patentanspruch lautet: Die Reduktion des Amidoazobenzols und seiner Homologen, wie *o*-Amidoazotoluol, *p*-Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazonaphtalin etc. in einem Medium von Anilin zur Herstellung von *p*-Phenylendiamin und anderen gleichartigen Diaminen.

nylendiamin durch Reduktion von Amidoazobenzol, welches in Anilin gelöst ist, mit Schwefelwasserstoff patentiren.

Das Para-phenylendiamin krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen Krystallen, welche bei 147° schmelzen und bei 267° destilliren.

Durch Oxydationsmittel, z. B. durch Braunstein und Schwefelsäure, geht es leicht in Chinon über. — Wird das Para-phenylendiamin mit Schwefel auf 150 bis 180° erhitzt, so entweicht Schwefelammonium, und es entsteht eine schwefelhaltige Base, welche durch Oxydationsmittel in einen violetten Farbstoff (Lauth's Violett) übergeht. Letzteres kann auch erhalten werden, wenn man salzsaures *p*-Phenylendiamin in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser löst und nach und nach mit Eisenchlorid versetzt. Behandelt man eine Lösung von *p*-Phenylendiamin mit salpetriger Säure[1]) in der gewöhnlichen Weise, so entsteht vorzugsweise *p*-Amidodiazobenzol. Lässt man jedoch eine Lösung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin in eine saure Lösung von salpetriger Säure (siehe bei *m*-Phenylendiamin) einfliessen, so bildet sich *p*-Tetrazobenzolchlorid.

Das salzsaure *p*-Phenylendiamin: $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Salzsäure löslich und krystallisirt in Prismen. Mit Chlorwasser giebt es eine blaue, in Dunkelroth übergehende Färbung; von Eisenchlorid wird es violett, von Kaliumdichromat smaragdgrün gefärbt.

p-Amidoacetanilid: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[4]NH.C_2H_3O\end{cases}$, entsteht nach Nietzki[2]) durch Reduktion von *p*-Nitroacetanilid mit Eisen und wenig Essigsäure. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in bei 161° schmelzenden Nadeln.

Wird das *p*-Phenylendiamin längere Zeit mit Eisessig gekocht, so wird es in eine Diacetylverbindung verwandelt, deren Schmelzpunkt über 295° liegt [Biedermann und Ledoux][3]).

Triamidobenzole.

α-Triamidobenzol[4]): $C_6H_9N_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\[2]NH_2\\[3]NH_2\end{cases}$, entsteht nach H. Salkowski bei der Destillation von Triamidobenzoësäure aus Chrysanissäure (Di-meta-nitro-paramido-benzoësäure) mit 8 bis 10 Thln. Glaspulver und wird — zur Entwässerung — durch längeres Erhitzen des dickflüssigen Destillates bei 100° und schliesslich durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt bei den — allerdings mit sehr wenig Substanz — angestellten Versuchen 69 bis 75 Proc. der berechneten Menge.

Es schmilzt bei circa 103°, siedet bei 336° (corr.) und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, die nur 2 Aeq. Säure enthalten.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 607, 1350; (1886) **19**, 319. — [2]) Ber. (1884) **17**, 343. — [3]) Ber. (1874) **7**, 1531. — [4]) Ann. (1872) **163**, 23; Ber. (1877) **10**, 1692.

β-Triamidobenzol[1]): $C_6H_9N_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\[2]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}$, entsteht bei der Reduktion des bei 182 bis 183° schmelzenden (α-) Dinitranilins, des Chrysoïdins und der Chrysoïdinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure.

Es ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform löslich und krystallisirt aus letzteren Lösungsmitteln in fast farblosen Blättchen, von schwach bitterem, etwas kratzendem Geschmack. Namentlich in feuchtem Zustande wird es durch Einwirkung der Luft sehr rasch unter Braunfärbung zersetzt. Selbst seine sehr verdünnten, wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid schön weinroth gefärbt.

Amidotoluole.

a) Toluidine[2]).

Die drei Monoamidotoluole (Toluidine) sind in ihrer Bildung und in ihrem Verhalten ganz analog dem ihnen homologen Anilin. Da das rohe Nitrotoluol der Hauptsache nach aus *o*- und *p*-Nitrotoluol besteht, und nur wenig *m*-Nitrotoluol enthält, so ist das daraus durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure[3]) bereitete Toluidin wesentlich *o*- und *p*-Toluidin mit wenig *m*-Toluidin. Letzteres findet in der Technik keine Anwendung. Reines *p*-Toluidin wird durch Reduktion von reinem festem *p*-Nitrotoluol dargestellt. Das durch Destillation gereinigte *o*-Nitrotoluol liefert rohes *o*-Toluidin, woraus sich durch verschiedene Reinigungsmethoden die reine Base erhalten lässt.

Trennung der Toluidine von einander und von Anilin.

Um *o*-Toluidin und *p*-Toluidin von einander oder von Anilin zu trennen, sind folgende Methoden in Anwendung gekommen.

1. *o*-Toluidin von *p*-Toluidin.

a. Das rohe Toluidin wird theilweise mit Oxalsäure oder Schwefelsäure gesättigt, und die unverbunden gebliebenen Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Hierbei vereinigt sich zunächst das *p*-Toluidin mit der Säure, während das *o*-Toluidin mit den Wasserdämpfen übergeht. Der Gehalt des erhaltenen *o*-Toluidins an *p*-Toluidin wird nach der unten angegebenen Methode kontrollirt.

b. 2,5 kg Oxalsäure werden in
25 l Wasser gelöst, mit
6 l Salzsäure von 20° Bé. und dann mit
10 kg Toluidin versetzt.

Man erhitzt zum Kochen, lässt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe

---

[1]) H. Salkowski, Ber. (1873) **6**, 139; O. N. Witt, ibid. (1877) **10**, 658; Griess, Ber. (1882) **15**, 2396; vergl. Ber. (1884) **17**, Ref. 285. — [2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1870) **156**, 66 (Literaturzusammenstellung) vergl. auch Wurtz, Dictionnaire, **3**, 491. — [3]) Ueber die Darstellung des Toluidins durch Elektrolyse von Nitrotoluol s. bei Anilin.

liefert nach dem Abpressen, Waschen mit Wasser, Zersetzen mit Natronlauge und Destillation reines Para-toluidin. Das erkaltete Filtrat wird unter Umrühren mit 2 kg Oxalsäure versetzt, wobei ein Niederschlag von Ortho-toluidin- und Para-toluidinoxalat abgeschieden wird, welcher bei neuen Operationen Verwendung finden kann. Liefert das Filtrat bei Zusatz von Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so wird dasselbe mit Natronlauge versetzt und destillirt, wobei Ortho-toluidin übergeht[1]).

2. Isolirung des *o*-Toluidins aus rohem Anilinöl[2]).

10 Thle. Anilinöl werden in heisser Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 gelöst, beim Erkalten wird umgerührt und von dem erhaltenen Krystallmehl abfiltrirt. Der Presskuchen wird in soviel kochendem Wasser gelöst, dass die heisse Lösung das specifische Gewicht 1,1 zeigt; dann rührt man kalt, filtrirt und presst die Krystalle. Letztere werden nun in soviel kochendem Wasser gelöst, bis die heisse Lösung das specifische Gewicht 1,075 zeigt, dann kalt gerührt und die Krystalle gepresst. Dieser Presskuchen wird wieder in kochendem Wasser gelöst, auf das specifische Gewicht 1,05 gebracht, kalt gerührt und die Krystalle gepresst. Der zuletzt erhaltene Presskuchen liefert bei Zersetzung mit Natronlauge und Rektifikation ein Oel, das hauptsächlich nur noch mit höher siedenden Basen verunreinigt ist. Um letztere davon zu trennen, verwandelt man das Oel mit Salzsäure von 20 Proc. in die Chloride, rührt kalt und saugt die Mutterlauge ab. Die erhaltenen Krystalle, noch zweimal aus Wasser krystallisirt, dann mit Natronlauge zersetzt und destillirt, liefern reines Ortho-toluidin.

3. Anilin von *p*-Toluidin[3]).

Die Basen werden in die Acetverbindungen verwandelt, letztere in 4 Thln. koncentrirter Essigsäure gelöst und mit 80 Thln. Wasser versetzt. Dadurch wird das Acet-*p*-toluidin abgeschieden, während Acetanilid in Lösung bleibt.

4. *p*-Toluidin kann man von *o*-Toluidin und Anilin durch Versetzen einer Lösung der salzsauren Salze mit Kochsalz theilweise trennen.

5. Ein Verfahren zur Trennung von *p*-Toluidin und *o*-Toluidin, sowie des Anilins und *p*-Toluidins vom *o*-Toluidin bildet den Gegenstand eines deutschen Patentes von Leo Levy in Mannheim. (D. R.-P. 22139 vom 26. Juli 1882 ab.) Dasselbe hat folgenden Inhalt.

Wenn man Anilin, Paratoluidin oder Orthotoluidin mit Phosphorsäure oder Arsensäure neutralisirt, so erhält man Phosphate beziehungsweise Arseniate von analoger Zusammensetzung und fast denselben Löslichkeitsverhältnissen. Bedeutende Unterschiede zeigen jedoch die drei Basen, wenn man versucht, ihre Phosphate beziehungsweise Arseniate darzustellen durch Umsetzung der Salze der drei Basen mit phosphorsauren beziehungsweise arsensauren Alkalien. Am besten eignet sich hierzu das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches in krystallisirtem Zustande die Zusammensetzung: $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ besitzt.

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Anilin giebt mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron Chlornatrium und sekundäres phosphorsaures Anilin nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2.HCl + Na_2HPO_4 = 2NaCl + (C_6H_5NH_2)_2H_3PO_4.$$

Dieselbe Umsetzung erleidet das salzsaure Paratoluidin. Das hierbei entstehende phosphorsaure Anilin beziehungsweise Paratoluidin ist unlöslich

[1]) Ber. (1873) 6, 448. — [2]) L. Schad, Ber. (1873) 6, 1361. — [3]) Merz und Weith, Ber. (1869) 2, 433.

in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Ganz anders verhält sich das salzsaure Orthotoluidin gegen phosphorsaures Natron. Salzsaures Orthotoluidin und phosphorsaures Natron geben Chlornatrium, saures phosphorsaures Natron und freies Orthotoluidin nach folgender Gleichung:

$$C_7H_7NH_2 . HCl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaH_2PO_4 + C_7H_7NH_2.$$

Jedoch nur 80 Proc. des Orthotoluidins werden hierbei frei. Der andere Theil des salzsauren Orthotoluidins wirkt auf das entstandene saure phosphorsaure Natron unter Bildung von Chlornatrium und saurem phosphorsaurem Orthotoluidin nach folgender Gleichung:

$$C_7H_7NH_2 . HCl + NaH_2PO_4 = NaCl + (C_7H_7NH_2)H_3PO_4.$$

Das saure phosphorsaure Orthotoluidin ist auch in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Aehnlich wie phosphorsaures Natron wirkt arsensaures Natron.

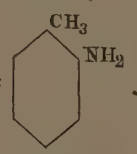
Zur Trennung des Orthotoluidins vom Paratoluidin und Anilin verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Man neutralisirt das zu trennende Basengemisch mit Salzsäure und lässt eine Lösung von phosphorsaurem Natron einlaufen. Da sämmtliches phosphorsaure Natron wiedergewonnen wird, so kann man einen beliebigen Ueberschuss davon anwenden. Das Gemisch der salzsauren Basen erstarrt zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Bringt man den Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Orthotoluidin als Oelschicht ab, welche abgehoben wird. Das Wasser enthält gelöst das gesammte phosphorsaure Anilin und Paratoluidin sowie etwas saures phosphorsaures Orthotoluidin. Beim Erkalten krystallisirt das phosphorsaure Anilin und phosphorsaure Paratoluidin vollständig aus. Die Mutterlauge enthält das saure phosphorsaure Orthotoluidin. Aus den Phosphaten setzt man die Basen mit Lauge in Freiheit, wodurch man zugleich alles angewendete phosphorsaure Natron wiedergewinnt, welches sofort zur Trennung weiterer Mengen von Basengemisch benutzt werden kann.

Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Gewinnung von reinem Paratoluidin und reinem Orthotoluidin aus gewöhnlichem Toluidin, ferner zur Gewinnung von Orthotoluidin, Safraninöl und „Anilin für Roth“ aus den Echappés.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Trennung des Paratoluidins von Orthotoluidin sowie des Anilins und Paratoluidins von Orthotoluidin durch Behandeln der mit Salzsäure neutralisirten Basen mit phosphorsauren oder arsensauren Alkalien, wobei Orthotoluidin zum Theil als freie Base abgeschieden wird, während der Rest desselben in ein leicht lösliches, Paratoluidin und Anilin aber in ein schwer lösliches phosphorsaures, beziehungsweise arsensaures Salz umgesetzt werden.

Eigenschaften, Verhalten und Abkömmlinge der drei Toluidine.

o-Toluidin: $C_7H_9N = C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\end{cases}$ =



Das von Rosenstiehl[1]) entdeckte Ortho-toluidin (Pseudotoluidin) entsteht bei der Reduktion von *o*-Nitrotoluol. Es bildet

[1]) Zeitschr. (1868) N. F. 4, 557; Beilstein u. Kuhlberg, Ann. (1870) 156, 75.

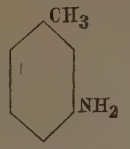
in reinem Zustande eine farblose, bei 197 bis 197,5° siedende Flüssigkeit von 1,0145 specif. Gewicht bei 0,8°, 1,0037 bei 15°, 0,9978 bei 21,8° und 0,998 bei 25,5°, welche bei —20° noch nicht fest wird. Es bräunt sich an der Luft. Das *o*-Toluidin löst sich in Wasser ungefähr in demselben Verhältniss als Anilin. Selbst in kleiner Menge lässt es sich scharf erkennen, wenn man 1 g des zu untersuchenden Gemisches der Basen in Aether auflöst und zu dieser Lösung zuerst das gleiche Volumen Wasser, dann 5 ccm Chlorkalklösung setzt. Bei Anwesenheit von Anilin färbt sich die wässerige Schicht violett. Man hebt den Aether ab, versetzt mit Wasser und etwas Säure und schüttelt. Ist *o*-Toluidin zugegen, so färbt sich die wässerige Schicht roth, wie eine Kaliumpermanganatlösung. Bei Gegenwart von *p*-Diamidotoluol giebt eine schwach saure Lösung von *o*-Toluidin mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Diese Reaktion ist nach Nietzki[1]) sehr scharf und noch bei einer Verdünnung von 1 : 100 000 sichtbar. Auf diese Weise kann in allen Anilinen des Handels und selbst in dem aus Indigo *o*-Toluidin nachgewiesen werden. Salpetrige Säure verwandelt das freie *o*-Toluidin in ein Amidoazotoluol; die Salze des *o*-Toluidins gehen mit salpetriger Säure in die entsprechenden Salze des *o*-Diazotoluols über, woraus durch Kochen mit Wasser *o*-Kresol erhalten wird. Chromsäure verwandelt das *o*-Toluidin in eine dem Anilinschwarz ähnliche Substanz und in Toluchinon (Schmelzp. 67°). Durch Schwefelsäure wird es in Sulfosäuren[2]) verwandelt.

Die Salze[3]) des *o*-Toluidins reagiren wie die Anilinsalze sauer. Das Sulfat: $(C_7H_9N)_2 . H_2SO_4$, bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft bald violett bis grün färben. Die wässerige Lösung wird rasch roth. Es ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether unlöslich. 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 21,5° 1,6 Thle., 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 7,8 Thle. Salz. Das Nitrat krystallisirt in Blättchen. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser lösen bei 19,2° 10,01 Thle. Es ist ebenso wie das Pikrat schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen des Anilins. Das salzsaure Salz: $C_7H_9N . HCl + H_2O$, bildet dicke durchsichtige Krystalle, die sich leicht färben. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und absolutem Aether. Alkohol von 86 Proc. löst ein ihm gleiches Gewicht des Salzes. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 37,4 Thle. Das neutrale Oxalat: $(C_7H_9N)_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,38 Thle., 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) lösen bei 21° 2,68 Thle., 100 Thle. käuflicher Aether lösen bei 21° 0,65 Thle., wasserfreier Aether 0,4 Thle.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 1158. — [2]) Gerver, Ann. (1873) **169**, 373; H. Limpricht und Pagel, Ber. (1874) **7**, 1392. — [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1870) **156**, 75.

Acet-*o*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH.CO.CH_3\end{cases}$, bildet Nadeln, die bei 107° schmelzen und bei 296° destilliren. 1000 Thle. Wasser von 19° lösen 8,6 Thle. dieser Verbindung.

m-Toluidin: $C_7H_9N = C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NH_2\end{cases} =$ 

Das Meta-toluidin ist von Beilstein und Kuhlberg[1]) nach folgender Methode dargestellt worden. Acetyl-*p*-toluidin wird durch Salpetersäure in Nitroacetyl-*p*-toluidin (Schmelzp. 92°) verwandelt. Hieraus entsteht beim Kochen mit alkoholischem Kali Nitro-*p*-toluidin (Schmelzp. 114°), welches mit salpetriger Säure in Nitrotoluol übergeht. Letzteres ist *m*-Nitrotoluol und wird bei der Reduktion in *m*-Toluidin übergeführt. Nach Widnmann[2]) wird *m*-Toluidin erhalten, wenn man *m*-Nitrobenzaldehyd mit Hülfe von Phosphorpentachlorid in *m*-Nitrobenzalchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHCl_2\\[3]NO_2\end{cases}$, verwandelt und das letztere mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein. Hingegen haben Vienne und Steiner[3]) nach dieser Methode kein *m*-Toluidin darstellen können. Genauere Angaben über beide Verfahren machte später A. Ehrlich[4]). Das *m*-Toluidin ist in geringer Menge in dem käuflichen Toluidin[5]) enthalten. Es bildet ein farbloses, bei 197° siedendes Oel vom specif. Gewicht 0,998 bei 25°, welches bei — 13° nicht fest wird. Bei der Oxydation liefert es ebenfalls Toluchinon.

Acet-*m*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NH.CO.CH_3\end{cases}$, schmilzt bei 65,5° und siedet bei 303°.

p-Toluidin: $C_7H_9N = C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NH_2\end{cases} =$

Das Para-toluidin wurde 1845 von Muspratt und A. W. Hofmann[6]) zuerst dargestellt. Es entsteht bei der Reduktion des *p*-Nitrotoluols und wird aus dem letzteren analog wie das Anilin aus Nitrobenzol bereitet. Nach Buch[7]) entsteht es beim Erhitzen von

---

[1]) Ann. (1870) **156**, 83; vergl. Lorenz, ibid. (1874) **172**, 177. — [2]) Ber. (1880) **13**, 676; (1881) **14**, 2583. — [3]) Ibid. (1881) **14**, 1403. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2009. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 443. — [6]) Ann. (1845) **54**, 1; vergl. Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1870) **156**, 66. — [7]) Ber. (1881) **14**, 2345; (1884) **17**, 2638.

p-Kresol mit Chlorzinkammoniak. Rudolf[1]) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von *p*-Toluidin durch Reduktion von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zink (Zinn oder Eisen) und Salzsäure patentiren. Von Wasser wird es nur wenig (in 285 Thln. bei 11,5°), leicht hingegen von Alkohol, Aether und Benzol gelöst und bildet farblose, bei 45° schmelzende blätterige Krystalle; es siedet bei 198°. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Das Para-toluidin dient als Ausgangsmaterial für das Fuchsin. Oxydationsmittel (Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumferricyanid) verwandeln es in *p*-Azotoluol (Schmelzp. 144°); daneben entsteht eine Base[2]) von der Formel $C_{28}H_{28}N_4$. Durch Erhitzen mit Schwefel bilden sich die später beschriebenen Thio-*p*-toluidine.

Die Salze des *p*-Toluidins reagiren sauer. Das neutrale schwefelsaure Salz wird beim Versetzen einer ätherischen Lösung von *p*-Toluidin mit Schwefelsäure als ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. 100 Thle. Wasser lösen 5,06 Thle. bei 22°, 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) bei 23° 1,3 Thle.; es ist unlöslich in Aether. Das saure Sulfat[3]) verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in das neutrale Salz. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche (100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle.; 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 17° 25 Thle. Salz) salzsaure Salz bildet ebenso wie das bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz weisse Blättchen. Es ist etwas schwerer löslich als die entsprechenden Salze des Anilins und *o*-Toluidins. Das Oxalat: $C_7H_9N.C_2H_2O_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als oxalsaures Anilin. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,87 Thle., 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers. Die Base bildet nur ein saures Oxalat. Das Nitrat: $C_7H_9N.HNO_3$, krystallisirt in langen Spiessen. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle., 100 Thle. Alkohol (89 Proc.) lösen bei 20° 42 Thle. des Salzes. Nitrat und Pikrat sind leichter löslich als die entsprechenden Verbindungen des Anilins und *o*-Toluidins. Das Platindoppelsalz ist schwer in Wasser löslich und bildet kleine spitze Blättchen.

Erkennung. Wird eine nicht zu saure Lösung von *p*-Toluidin vorsichtig mit Kaliumdichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich mit schmutzigvioletter Farbe in Alkohol löst. Beim Kochen mit einem Ueberschuss von Kaliumdichromat findet keine Chinonbildung statt.

Acet-*p*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NH.CO.CH_3\end{cases}$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 145° und siedet bei 306°.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 34234 vom 5. April 1885 ab. — Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung von *p*-Toluidin durch Behandlung von Paranitrobenzylchlorid mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Zink und Salzsäure. — [2]) Ann. (1881) **207**, 102; Ber. (1880) **13**, 1874; (1884) **17**, 2439. — [3]) Ber. (1885) **18**, 3311.

Handelsprodukte und deren Bestimmung.

Es ist bereits S. 300 erwähnt worden, dass unter den Bezeichnungen: Anilin für Roth, Anilin für Safranin und flüssiges Toluidin einige Anilinöle in den Handel kommen, welche alle entweder neben Anilin noch Toluidine enthalten oder aus einem Gemisch der letzteren bestehen.

Die Werthbestimmung derselben geschieht gewöhnlich durch die Feststellung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte. In einzelnen Fällen ist es angezeigt, einen oder den anderen Bestandtheil noch besonders quantitativ zu bestimmen.

Die Siedepunktbestimmung derartiger Gemische nach der S. 168 angegebenen Methode hat übrigens nur einen relativen Werth. Es kann sich hier auch nur um den Nachweis des Verhältnisses von Anilin zu Toluidin handeln, da die Siedepunkte von *o*-Toluidin und *p*-Toluidin nahezu zusammenfallen. In derartigen Fällen empfiehlt es sich, verschiedene Mischungen aus den Komponenten der zu untersuchenden Substanzen, deren Zusammensetzung und Siedepunkt man genau kennt, anzufertigen und diese zum Vergleich mit der zu prüfenden Waare zu benutzen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschieht entweder mit der Westphal'schen Wage oder mit einem sehr genauen Aräometer[1]). *o*-Toluidin oder *p*-Toluidin werden bisweilen noch direkt bestimmt.

Von denjenigen Methoden, welcher man sich bei der Feststellung des Gehaltes der Oele an den einzelnen Basen bedient, sind die wichtigsten im Folgenden angeführt. Für ihre Genauigkeit kann jedoch keine Bürgschaft geleistet werden.

Anilin für Roth (Rothöl, Rothanilin).

Das zur Darstellung von Fuchsin dienende Anilinöl ist stets ein Gemenge von Anilin mit den beiden Toluidinen und zwar enthält es gewöhnlich ungefähr gleiche Moleküle der drei genannten Basen. Es wurde früher ausschliesslich aus 50procentigem Benzol dargestellt. Heute wird es auch öfters durch Mischen der drei Basen in den richtigen Verhältnissen erhalten. Das specifische Gewicht liegt ungefähr bei 1,009 bei gewöhnlicher Temperatur, der Siedepunkt wesentlich bis 193°.

---

[1]) Lunge empfiehlt die von J. G. Cramer in Zürich für diesen Zweck angefertigten Aräometer (Preis ca. 10 Mark).

Nietzki[1]) führt einige Beispiele von Anilinölen an, welche den Anforderungen für das Arsensäureverfahren entsprachen. Dieselben zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse:

Specif. Gewicht bei 15°	I. 1,01	II. 1,009	III. 1,008	IV. 1,001
Es destillirten Vol.-Proc. bis 189°	27	27	19	12
„ „ „ „ „ 191°	64	66	58	62
„ „ „ „ „ 193°	81	83	79	82
„ „ „ „ „ 195°	89	90	85	91
„ „ „ „ „ 197°	92	95	91	96
„ „ „ „ „ 199°	94	97	94	98

Oefters wendet man ein Anilin von 1,007 bis 1,0075 specif. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur an. Dasselbe soll sich besser zur Fuchsinbereitung eignen, als ein Anilin von 1,0065 specif. Gewicht (bei 17,5°), welches 1 Mol. Anilin auf 2 Mol. Toluidin enthält. Das letztere destillirt bei 760 mm Ba. fast vollkommen zwischen 190 bis 200° und zwar gehen über

von 190	bis 191°	. . . .	20 Proc.
„ „	„ 192°	. . . .	36 „
„ „	„ 193°	. . . .	52 „
„ „	„ 194°	. . . .	65 „
„ „	„ 195°	. . . .	72 „
„ „	„ 196°	. . . .	80 „
„ „	„ 198°	. . . .	90 „
„ „	„ 200°	. . . .	98 „

Das für das Nitrobenzolverfahren zur Anwendung kommende Anilin für Roth zeigt ungefähr dieselben Siedepunkte.

a) Titrirung mit Oxalsäure. Man bestimmt das Anilin annähernd durch Destillation und titrirt dann nach der unten bei der Beschreibung des flüssigen Toluidins angegebenen Methode mit Oxalsäure in ätherischer Lösung. Dabei scheiden sich Anilin und *p*-Toluidin zusammen aus. Legt man das Mittel der Molekulargewichte dieser beiden Basen, nämlich 100, bei der Berechnung zu Grunde, so erfährt man durch Abzug die Menge des *o*-Toluidins.

[1]) Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, S. 258.

b) Zur direkten Bestimmung des *o*-Toluidins benutzen Monnet, Reverdin und Nölting die Eigenschaft dieser Base, ein Pikrat zu bilden, das in Alkohol schwerer löslich ist als Anilin- oder *p*-Toluidinpikrat. 10 g Oel und 23 g Pikrinsäure werden in 200 g heissem Alkohol gelöst. Hierauf lässt man unter häufigem Umschütteln erkalten, filtrirt nach 12 Stunden ab, wäscht mit 50 g Alkohol aus, trocknet und wägt. Diese Methode soll um so unsicherer sein, je mehr das zu untersuchende Präparat von dem gesuchten Körper enthält.

c) Da das *p*-Toluidin eine schwer lösliche Acetylverbindung liefert, so kann man diese Base mit Hülfe der letzteren bestimmen. Zu diesem Behufe löst man nach Merz und Weith[1]) die Acetverbindung in 4 Thln. Eisessig und giesst die Lösung in 80 Thle. Wasser. Das abgeschiedene Acetylderivat des *p*-Toluidins wird abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Acetanilid und Acet-*o*-toluidin bleiben in Lösung.

Nach Merz und Weith soll man nach dieser Methode noch 2 bis 3 Proc. Acettoluid im Acetanilid nachweisen können. Das Acettoluid wird an seinem Schmelzpunkt und seiner Krystallform (Nadeln) erkannt.

Paul Schoop[2]) benutzt diese Methode in Verbindung mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes, um den Gehalt eines Oels an Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin festzustellen. Nach seinen Versuchen kann man noch 0,5 Proc. *p*-Toluidin in einem Oel nachweisen. Dabei wird natürlich vorausgesetzt, dass das Oel frei von Wasser und anderen Basen ist. Nach Schoop verfährt man, wie folgt. 10 ccm des mit Potasche getrockneten Oels werden in ein Fraktionskölbchen von 80 bis 100 ccm Inhalt gebracht und mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, dann nach beendigter Reaktion 2 Stunden auf 140° erhitzt. Man fügt darauf 30 ccm Eisessig hinzu, giesst die Mischung in 400 ccm Wasser und spült das Kölbchen mit 400 ccm Wasser aus. Das Acetparatoluid scheidet sich je nach der Menge sofort oder nach einiger Zeit in feinen, filzigen Nädelchen aus. Nach zweitägigem Stehen wäscht man mit verdünnter Essigsäure (1 : 10) aus, trocknet und wägt. 149 Thle. Acet-*p*-toluid entsprechen 107 Thln. *p*-Toluidin, oder 1000 Thle. *p*-Toluidin entsprechen 1392 Thln. Acet-*p*-toluid; 1000 Thle. Acet-*p*-toluid entsprechen 718 Thln. *p*-Toluidin.

1000 Thle.	Wasser	von	6°	lösen	5,3	Thle.	Acetanilid,
„	„	„	19°	„	19,0	„	*o*-Acettoluid,
„	„	„	6,5°	„	0,56	„	*p*-Acettoluid,
„	„	„	22,0°	„	0,89	„	*p*-Acettoluid.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient sich Schoop der Westphal'schen Wage. Nach seinen Beobachtungen zeigen die drei Basen und einige Mischungen derselben folgende Konstanten:

---

[1]) Ber. (1869) 2, 433. — [2]) Chemikerzeitung (Cöthen) (1885) 9, 1785.

Base	Specif. Gewicht	Temperatur	Specif. Gewicht	Temperatur	Ausdehnungskoëfficient
Anilin	1,0377	1,0°	1,0214	21,4°	0,000799
o-Toluidin	1,0145	0,8°	0,9978	21,8°	0,000795
p-Toluidin	1,0053	0,0°	0,9690	41,0°	0,000887
50 ccm Anilin + 50 ccm *o*-Toluidin .	1,0262	0,8°	1,0102	20,6°	0,000808
50 ccm Anilin + 50 g *p*-Toluidin . . .	halbfest	1,0°	1,0050	20,9°	
33 ccm Anilin + 33 ccm *o*-Toluidin + 33 g *p*-Toluidin . . .	1,0190	0,8°	1,0034	20,2°	0,000804
25 ccm Anilin 75 ccm *o*-Toluidin .	1,0318	1,5°	1,0162	20,2°	0,000834
α-Rothöl (Weiler) . .	1,0212	1,5°	1,0074	19,0°	0,000788
Destillat von α-Rothöl .	1,0251	1,4°	1,0092	20,8°	0,000820
β-Rothöl (D'Andiran) .	1,0217	0,8°	1,0060	20,0°	0,000817
Destillat von β-Rothöl .	1,0250	1,4°	1,0092	20,5°	0,000827

Um den Gehalt eines Oels an den verschiedenen Basen zu berechnen, bediene man sich folgender Formel.

Ist x = ccm Anilin, y = ccm *o*-Toluidin, z = g *p*-Toluidin (bekannt), $x + y + z = 100$, α = specif. Gewicht des Oels bei 1°, so ist:

$$y = \frac{(100 - z)\,(1{,}0377 - \alpha) + z\,(1{,}0045 - \alpha)}{0{,}0234}$$

$$x = 100 - (y + z).$$

Auf diese Weise fand Schoop im:

	Anilin Proc.	*o*-Toluidin Proc.	*p*-Toluidin Proc.
Rothöl α (Weiler)	41,2	35,0	23,8
Rothöl β (D'Andiran)	36,5	49,8	13,7
Mischung aus gleichen Theilen der 3 Basen (s. o.)	32,6	31,8	35,6.

Anilin für Safranin.

Dieses Anilinöl wird entweder als Destillat (echappé) bei der Fuchsinschmelze erhalten oder aus den betreffenden Basen nach Bedürfniss zusammengemischt. Es enthält wesentlich Anilin und *o*-Toluidin und nur wenig *p*-Toluidin. Es kommen jedoch auch Oele vor, welche fast aus reinem *o*-Toluidin bestehen.

Ein nur Spuren *p*-Toluidin enthaltendes flüssiges Toluidin von dem specif. Gewicht 1,003 zeigte folgenden Siedepunkt: Es gingen über:

bis	196°	. . .	3 Vol.-Proc.
„	197°	. . .	28 „ „
„	198°	. . .	90 „ „

Ein sehr reines Oel von dem specif. Gewicht 1,004 siedete beinahe vollständig zwischen 197 und 197,5°; von einem noch 5 Proc. *p*-Toluidin enthaltenden Oel gingen zwischen 196,5 bis 197,5° 90 Vol.-Proc. über. Gewöhnlich aber zeigen die Safraninöle einen Siedepunkt wie die beiden folgenden Muster:

			I.		II.	
bis	193°	. . .	3	Proc.	2	Proc.
„	194°	. . .	5	„	5	„
„	195°	. . .	14	„	15	„
„	196°	. . .	47	„	56	„
„	197°	. . .	75	„	77	„
„	198°	. . .	90	„	90	„

Zur Untersuchung eines von *p*-Toluidin freien Fuchsindestillates genügt nach P. Schoop [1]) schon die specifische Gewichtsbestimmung der getrockneten Oelprobe.

Ist nämlich das specif. Gewicht bei 1° von Anilin = 1,0377, von *o*-Toluidin = 1,0143, des Destillates = α, ferner x = ccm Anilin, y = ccm *o*-Toluidin, $x + y = 100$ ccm, so ist:

$$y = \left(\frac{1{,}0377 - \alpha}{0{,}0234}\right) 100$$

$$x = 100 - y.$$

Auf diese Weise fand Schoop in dem Destillat von α-Rothöl: 53 Proc. *o*-Toluidin und 47 Proc. Anilin, ebenso in dem Destillat von β-Rothöl.

Flüssiges Toluidin.

Das flüssige Toluidin ist im Wesentlichen ein Gemenge von *o*-Toluidin und *p*-Toluidin. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Basen darin vorkommen, ist sehr wechselnd. Gewöhnlich überwiegt das *o*-Toluidin und beträgt etwa das Doppelte von der Menge des *p*-Toluidins. Das specifische Gewicht ist meistens 1,00, der Siedepunkt liegt bei etwa 197 bis 199°.

Ein Muster flüssiges Toluidin vom specif. Gew. 1,001, welches 40,8 Proc. *p*-Toluidin enthielt, zeigte folgenden Siedepunkt: Es gingen über:

---

[1]) Loc. cit.

bis 197° . . . 8 Vol.-Proc.
„ 197,5 . . . 50 „ „
„ 198 . . . 83 „ „
„ 198,5 . . . 90 „ „

Der Gehalt eines von Wasser und anderen Basen freien Gemenges von *o*-Toluidin und *p*-Toluidin an jeder dieser 3 Basen lässt sich nach G. Lunge[1]) aus dem specifischen Gewicht dieser Mischung mit Zuhülfenahme einer der beiden folgenden Tabellen (a oder b) ermitteln.

a) bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°.

Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.	Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.	Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.
1,0037	100	1,0015	82	0,9993	64
1,0036	99	1,0014	81	0,9992	63
1,0035	98	1,0013	80	0,9991	62
1,0034	97	1,0012	79½	0,9990	61½
1,0033	96	1,0011	78½	0,9989	61
1,0032	95	1,0010	77½	0,9988	60
1,0031	94	1,0009	77	0,9987	59
1,0030	93½	1,0008	76	0,9986	58½
1,0029	92½	1,0007	75	0,9985	58
1,0028	91½	1,0006	74	0,9984	57½
1,0027	91	1,0005	73	0,9983	56½
1,0026	90	1,0004	72½	0,9982	56
1,0025	89½	1,0003	72	0,9981	55
1,0024	88½	1,0002	71	0,9980	54½
1,0023	88	1,0001	70	0,9979	54
1,0022	87	1,0000	69	0,9978	53
1,0021	86½	0,9999	68½	0,9977	52½
1,0020	86	0,9998	68	0,9976	51½
1,0019	85	0,9997	67	0,9975	51
1,0018	84½	0,9996	66⅓	0,9974	50
1,0017	83½	0,9995	65½		
1,0016	82½	0,9994	65		

[1]) Ind. (1885) 8, 74.

b) bei 20°, bezogen auf Wasser von 15°.

Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.	Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.	Specif. Gewicht	*o*-Toluidin Proc.
0,9939	50	0,9934	46½	0,9929	43
0,9938	49½	0,9933	46	0,9928	42
0,9937	48½	0,9932	45	0,9927	41
0,9936	48	0,9931	44½	0,9926	40
0,9935	47½	0,9930	44		

Diese Tabellen können nur bei Oelen Verwendung finden, welche frei von Wasser, Anilin oder Xylidin sind und nur *o*- und *p*-Toluidin [1]) enthalten. Ist die Beobachtungstemperatur nicht genau 15°, so muss man für je $\pm 1^0$ das beobachtete specifische Gewicht, wenn dieses über 1,0008 beträgt, um $\mp 0{,}0008$, wenn es unter 1,0008 ist, um $\mp 0{,}0007$ korrigiren.

Nach Schoop kann man den Gehalt eines flüssigen Toluidins an *p*-Toluidin genau durch die oben beschriebene Methode von Merz und Weith feststellen. Es genügt aber auch schon eine genaue specifische Gewichtsbestimmung.

Ist nämlich y = ccm *o*-Toluidin, z = g *p*-Toluidin, α = specifisches Gewicht der Mischung bei 1,0°, so ist:

$$z = \left(\frac{1{,}0143 - \alpha}{0{,}0098}\right) 100.$$

Titrirung mit Oxalsäure.

Um den Gehalt an festem (*p*-) Toluidin in dem flüssigen Toluidin zu bestimmen, benutzt man häufig die von A. Rosenstiehl [2]) angegebene Methode. Dieselbe beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der oxalsauren Salze der beiden Basen. Das krystallisirte *p*-Toluidin bildet mit Oxalsäure nur eine Verbindung von der Formel $C_2O_4H_2 . C_7H_9N + H_2O$, also ein saures Salz, welches bei 15° in 125 Thln. Wasser und 6660 Thln. alkoholfreiem Aether löslich ist. Das *o*-Toluidin bildet zwei Oxalate, ein saures: $C_2O_4H_2 . C_7H_9N + H_2O$, löslich in 200 Thln. Aether bei 18° und ein wasserfreies neutrales Salz: $C_2O_4H_2(C_7H_9N)_2$, in 267 Thln. Aether löslich bei 18°. Der Unterschied in den Löslichkeiten dieser Salze ist also gross genug, um eine

[1]) Die geringe Menge *m*-Toluidin, welche in dem flüssigen Toluidin vorkommt, kann vernachlässigt werden. — [2]) Compt. (1872) **74**, 249; Dingl. (1872) **204**, 326 (nach dieser Quelle obiger Bericht); Centr. 1872, 248; Zeitschr. (1871) N. F. **7**, 588; Ann. chim. phys. (1872) **26**, 249.

Trennung zu ermöglichen. Die Eigenschaft des *p*-Toluidins, sich in einem Gemenge zuerst mit Oxalsäure unter Bildung des sauren Salzes zu sättigen und das neutrale oxalsaure *o*-Toluidin unter Abscheidung von 2 Mol. der Base zu zersetzen, gestattet eine volumetrische Bestimmung desselben. Die angeführten Erscheinungen treten in Wasser oder Aether ein, sie erlangen jedoch nur in letzterem Lösungsmittel die Schärfe, welche eine analytische Methode erfordert. Man braucht für eine solche Analyse: 1) alkoholfreien Aether, welcher nicht wasserfrei zu sein braucht; 2) eine Lösung, welche 5 g reines (bei 45° erstarrendes) *p*-Toluidin enthält; 3) eine der vorhergehenden bei gleichem Volumen äquivalente Oxalsäurelösung. Dann macht man eine Vorprobe, um zu ermitteln, ob der Aether genügend rein ist. Zu diesem Behuf vermischt man 12 ccm des zu prüfenden Aethers mit 0,2 ccm von jeder der zwei titrirten Lösungen; es bilden sich durch diese Vermischung 0,0022 g saures oxalsaures *p*-Toluidin, zu deren Lösung 16 g Aether erforderlich sind. Ist dieser von genügender Reinheit, so vermag er nicht, die ganze Menge des sauren Salzes zu lösen, sondern ein Theil des letzteren scheidet sich in kleinen Krystallen aus, welche sich an den Wandungen des Glases festsetzen. Zur Ausführung einer Analyse löst man 0,2 g des zu untersuchenden Oels in 80 g Aether und giesst mittelst einer Bürette die Oxalsäurelösung hinein. Sofort schlägt sich saures oxalsaures *p*-Toluidin nieder. Das Aussehen des Niederschlages dient als Indikator für den Gang der Operation; anfänglich ist er sehr zertheilt und amorph, und gleicht schwefelsaurem Baryt; beim Schütteln aber vereinigt er sich zu Flocken und setzt sich dann rasch ab. Wenn weniger als 0,03 g *p*-Toluidin in Lösung sind, so zeigt der Niederschlag ein seidenartiges Schillern; sind nicht mehr als 0,01 g bis 0,005 g vorhanden, so erscheint er rein krystallinisch. Es ist zu empfehlen, die Flüssigkeit in diesem Augenblicke zu filtriren, denn der zuletzt sich ausscheidende Antheil des Oxalsäuresalzes setzt sich gern an die Wandungen des Glases an und verhindert das Hindurchsehen. Man versichert sich, dass die Fällung vollständig erfolgt ist, indem man einen kleinen Antheil der filtrirten Flüssigkeit mit einem Tropfen der Oxalsäurelösung versetzt; das Vorhandensein von *p*-Toluidin wird durch das Erscheinen kleiner Krystalle angezeigt, welche sich am Flüssigkeitsspiegel an das Glas ansetzen. Die Operation ist beendet, wenn diese Erscheinung nicht mehr erfolgt. Alsdann muss man sich versichern: 1) dass man nicht einen Ueberschuss von Oxalsäure angewendet hat, was mittelst der titrirten Toluidinlösung leicht ausführbar ist; 2) dass der Niederschlag, welcher sich zuletzt gebildet hat, wirklich ein Toluidinsalz ist; zu diesem Behufe wäscht man ihn durch Dekantiren mit ein wenig Aether aus, was rasch von Statten geht, weil er dem Glase anhaftet; darauf trocknet man ihn und löst ihn in einigen Tropfen Schwefelsäure-Bihydrat; versetzt man diese Lösung mit einer Spur Salpetersäure, so bilden sich darin Adern von jenem prächtigen, aber vergänglichen Blau, welches das Toluidin charakterisirt. In manchen Fällen, wenn ein *o*-Toluidin zu probiren ist, welches höchstens 5 Proc. *p*-Toluidin enthält, ändert man die Methode in der Weise ab, dass, anstatt die Säure allmälig zuzusetzen, die zur Umwandlung der sämmtlichen Base in saures Oxalat erforderliche Menge mit einem Male zugesetzt wird. Nach Verlauf einiger Stunden setzt sich das *p*-Toluidin, wenn solches vorhanden ist, in Form von fest dem Glase anhaftenden Krystallen ab. Man wäscht durch Dekantiren aus und bestimmt nach dem Trocknen in einem Luftstrome die Gewichtszunahme des Gefässes. Das Dekantiren und Filtriren geht wegen der vollkommenen Beweglichkeit des Lösungsmittels mit grosser Schnelligkeit

von Statten; aus diesem Grunde reduciren sich die Verluste an Aether durch Verdunstung auf ein Minimum, wenn man einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet. A. Rosenstiehl theilt einige Analysen von Gemengen beider Toluidine in bekannten Verhältnissen mit, welche ausgeführt wurden, um die Methode auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

Zusammensetzung des Gemenges		Volum der verbrauchten Oxalsäurelösung	Gefundene Menge des *p*-Toluidins
o-Toluidin	*p*-Toluidin		
g	g	ccm	g
0,2	0,154	3,1	0,0155
0,102	0,029	5,9	0,0295
0,02	0,075	15,1	0,0755
0,143	0,126	25,3	0,1265

Nach diesen Resultaten steht die Methode in Bezug auf Genauigkeit der Mehrzahl der volumetrischen Methoden nicht nach. Schliesslich wird noch bemerkt, dass bei dieser Methode die Resultate durch die Gegenwart von Anilin gestört werden; der durch die Oxalsäure gebildete Niederschlag ist in diesem Falle ein Gemenge von oxalsaurem Anilin und oxalsaurem Toluidin, wie sich mit Hülfe der beschriebenen Farbenreaktionen leicht nachweisen lässt.

Nietzki[1]) verwendet bei dieser Methode alkoholfreien und möglichst wasserfreien Aether, welcher wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich über Natrium destillirt ist. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2 bis 0,4 g reines *p*-Toluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80 bis 100 ccm des Aethers und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt dann mit der zu untersuchenden Substanz wie mit dem *p*-Toluidin und berechnet aus der verbrauchten Menge Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz[2]) wendet eine Lösung von 1,062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether an und setzt diese so lange zu der Lösung der Basen hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte Kubikcentimeter der Oxalsäurelösung entpricht 0,005 g *p*-Toluidin. Um die Beendigung der Abscheidung des *p*-Toluidins zu erkennen, wirft man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit. Dasselbe wird roth gefärbt, sobald alles *p*-Toluidin ausgefällt ist. Genauer wird nach Lorenz die Bestimmung, wenn man einen Ueberschuss der ätherischen Lösung von Oxalsäure zufliessen lässt. Man filtrirt das oxalsaure Para-toluidin ab, befreit das Filtrat von Aether, löst

---

[1]) Vergl. Böckmann, Untersuchungsmethoden S. 260. — [2]) Ann. (1874) 172, 190; Ch. Cent. 1874, 457.

den Rückstand in Wasser auf, setzt Lackmuslösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, bis die Lackmuslösung gebläut wird. Die Differenz der anfangs verbrauchten Menge Oxalsäure und der mit Natronlauge zurücktitrirten wird mit 0,005 multiplicirt und ergiebt die Menge des anwesenden Para-toluidins. Man kann natürlich auch den Niederschlag in $^1/_{10}$ Normalnatronlauge lösen und mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurücktitriren.

Nitrotoluidine.

Die Nitroamidotoluole (Nitrotoluidine) können durch partielle Reduktion der Dinitrotoluole erhalten werden. Sie sind meistens so dargestellt worden, dass man die Acettoluidine durch Salpetersäure in Nitroacettoluidine übergeführt hat und aus letzteren durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Acetylgruppe entfernte.

Ueber die Darstellung der Nitrotoluidine direkt aus *p*-Toluidin und *o*-Toluidin liegen Untersuchungen von Nölting und Collin[1]) vor.

Beim Nitriren von *o*-Toluidin in einer Lösung von 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure entsteht das bei 107° schmelzende *p*-Nitro-*o*-Toluidin. Nitrirt man Acet-*o*-toluidin in 4 Thln. Schwefelsäure, so entsteht nach dem Verseifen ein Gemenge dieses Nitrotoluidins mit dem bei 130° schmelzenden *m*-Nitro-*o*-toluidin, mit 20 Thln. Schwefelsäure erhält man nur das bei 107° schmelzende.

Behandelt man *p*-Toluidin in einer Lösung von 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure, so erhält man ein Gemisch von dem bei 114° schmelzenden Nitro-*p*-toluidin und dem bei 78° schmelzenden Isomeren, von denen das letztere in vorherrschender Weise gebildet wird. Das letztere entsteht ausschliesslich, wenn man die Menge der Schwefelsäure auf das 15- bis 20fache erhöht. Zur Darstellung des letzteren Körpers löst man 100 g *p*-Toluidin in 2000 g Schwefelsäure von 66° B., kühlt diese Lösung mit Eis und Kochsalz und lässt, wenn die Temperatur auf 0° gefallen ist, unter stetigem Umrühren ein Gemisch von 75 g Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht und 300 g Schwefelsäure von 66° B. einfliessen. Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0° steigen. Nachdem alle Säure eingeflossen, lässt man einige Zeit stehen und giesst dann langsam das Gemisch in 5 bis 6 Liter Eiswasser, wobei die Temperatur nicht über 20 bis 25° steigen darf. Man filtrirt von einer kleinen Quantität Verunreinigung ab, verdünnt auf 15 bis 20 Liter und sättigt dann die Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Der ausfallende Niederschlag von Nitrotoluidin wird abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 100 Proc. von dem Toluidin. Das bei 114° schmelzende Nitro-*p*-toluidin wird am besten erhalten, wenn man Acet-*p*-toluidin in 4 Thln. Schwefelsäure auflöst und nachher unter Eiskühlung die berechnete Menge Salpetersäure in dem doppelten Gewicht Schwefelsäure gelöst einträgt. Löst man dagegen das Acet-*p*-toluidin in 10 Thln. Schwefelsäure und nitrirt wie gewöhnlich, so erhält man nach dem Verseifen des Nitroproduktes ein Gemisch der beiden Nitro-*p*-toluidine von 114° und 78° Schmelzpunkt. Bei 20 Thln. Schwefel-

[1]) Ber. (1884) 17, 261.

säure vermehrt sich die Menge des letzteren, aber selbst bei noch grösserem Ueberschusse entsteht immer noch das bei 114° schmelzende.

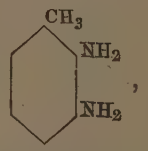
Folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der bekannten Nitrotoluidine.

	Konstitution			Schmelzpunkt	Literatur
	CH_3	NH_2	NO_2		
m-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	5	130°	Ann. (1871) **158**, 346; Ber. (1878) **11**, 1652.
o-Nitro-*m*-toluidin . .	1	3	2	134°	Ann. (1871) **158**, 348.
o-Nitro-*p*-toluidin . .	1	4	2	78°	Ann. (1870) **155**, 14; Ber. (1884) **17**, 264.
m-Nitro-*p*-toluidin . .	1	4	3	114°	Ber. (1878) **11**, 591, Anm.; (1875) **8**, 875; (1878) **11**, 1971; Ann. (1870) **155**, 24; (1874) **172**, 178; Ber. (1884) **17**, 264; (1885) **18**, 1482.
o-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	6	91,5°	Ann. (1874) **172**, 225. Ber. (1882) **15**, 3016; (1884) **17**, 1957.
o-Nitro-*m*-toluidin . .	1	3	6	53°	Ber. (1885) **18**, 1401.
m-Nitro-*m*-toluidin .	1	3	5	95°	Ber. (1882) **15**, 1138.
p-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	4	107°	Ber. (1884) **17**, 265; (1885) **18**, 1401.
m-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	3	97°	Ber. (1885) **18**, 326; Ann. (1885) **228**, 239.

b. Toluylendiamine.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Toluylendiaminen sind bisher fünf erhalten worden.

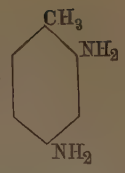
Toluylendiamin: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[3]NH_2\end{matrix}\right.$ =



,

bildet sich nach E. Lellmann[1]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrotoluidins. Es schmilzt bei 61 bis 62° und siedet bei 255°.

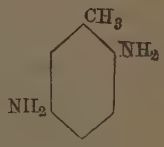
[1]) Ann. (1885) **228**, 243.

α-Toluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}$ = 

,

entsteht durch Reduktion des bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols[1]) und fand sich daher auch öfters in den hochsiedenden Theilen des rohen Anilins[2]).

Es ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 99° schmelzen; es siedet bei 283 bis 285°. Seine Salze krystallisiren meistens gut. Eisessig[3]) verwandelt es beim Kochen zunächst in das bei 158° bis 159° schmelzende Monoacetyl-α-toluylendiamin, dann in Diacetyl-α-toluylendiamin, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 224° schmelzende Nadeln bildet. Phtalsäure[4]) führt es in die bei 192° schmelzende Mono- und die bei 232° schmelzende Diphtalylverbindung über. Gegen salpetrige Säure[5]) verhält sich das α-Toluylendiamin analog wie m-Phenylendiamin.

γ-Toluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[5]NH_2\end{cases}$ = 

.

Das o-Amido-m-amidotoluol entsteht nach Beilstein und Kuhlberg[6]) bei der Reduktion des bei 130° schmelzenden m-Nitro-o-toluidins mit Zinn und Salzsäure. Von Nietzki[7]) wurde es aus Amidoazotoluol (aus o-Toluidin) mit Hülfe desselben Reduktionsmittels dargestellt. Bei der letzteren Reaktion, welche bei der Darstellung von Safranin ausgeführt wird, entsteht gleichzeitig o-Toluidin, welches von dem Toluylendiamin durch fraktionirte Destillation trennbar ist.

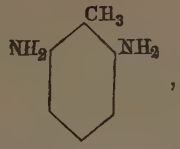
Die Base ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol löslich und bildet farblose, rosettenartig gruppirte Tafeln, die bei 65° schmelzen. Sie siedet gegen 280°. Durch Oxydation in saurer Lösung geht sie in Toluchinon über.

---

[1]) Beilstein, Ann. (1864) **130**, 242; (1871) **158**, 350. — [2]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1861, 512; J. pr. Ch. (1862) **87**, 220; Hell und Schoop, Ber. (1879) **12**, 723. — [3]) Tiemann, Ber. (1870) **3**, 8, 217; Ladenburg, ibid. (1875) **8**, 1209. — [4]) Biedermann, Ber. (1876) **9**, 1670. — [5]) Griess, Ber. (1878) **11**, 627. — [6]) Ann. (1871) **158**, 350; Ladenburg, Ber. (1878) **11**, 1651. — [7]) Ber. (1877) **10**, 832.

Mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze. Von diesen scheidet sich das Chlorhydrat: $C_7H_{10}N_2 . 2HCl$, aus einer heissen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung beim Erkalten in feinen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Das Zinndoppelsalz: $C_7H_{10}N_2 . 2HCl + SnCl_2$, krystallisirt in blassgelben Tafeln. Das Sulfat: $C_7H_{10}N_2 . H_2SO_4$, ist wenig in kaltem (100 Thle. Wasser lösen 0,84 Thle. Sulfat bei 11,5°), leichter in heissem Wasser löslich.

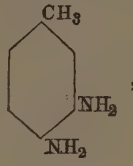
Toluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[6]NH_2\end{cases}$ =



,

wurde von Ullmann[1]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrotoluidins dargestellt. Es schmilzt bei 103,5°.

β-Toluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}$ =



,

bildet sich nach Beilstein und Kuhlberg[2]) bei der Reduktion des bei 114° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-Toluidins mit Zinn und Salzsäure. Es ist ziemlich in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich und bildet Krystalle, die bei 88,5° schmelzen und bei 265° sieden.

Da die Amidogruppen in dem β-Toluylendiamin (wie in dem *o*-Phenylendiamin) die Orthostellung einnehmen, so liefert der Körper mit Säuren und Aldehyden Kondensationsprodukte[3]). In ganz entsprechender Weise entsteht mit salpetriger Säure[4]) das bei 83° schmelzende und bei 323° fast unzersetzt siedende Azimidotoluol: $C_6H_3(CH_3)\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle NH$. Phtalsäureanhydrid[5]) erzeugt beim Zusammenschmelzen zwei farblose Körper (Schmelzp. 104° und 272°).

Amidoverbindungen der Xylole.

Amidoxylol, Xylidin: $C_8H_{11}N = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$.

Mol.-Gew. 121. Zusammens. 79,33 Proc. C, 9,09 Proc. H und 11,57 Proc. N.

Geschichte. Ein jedenfalls noch sehr unreines Amidoxylol wurde 1850 von Cahours[6]) aus einem zwischen 128 und 130° siedenden Kohlenwasserstoff des Holzgeistes gewonnen und Xylidin

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 1960. — [2]) Ann. (1871) **158**, 351. — [3]) Ladenburg, Ber. (1877) **10**, 1123; (1878) **11**, 590, 1658. — [4]) Ladenburg, Ber. (1876) **9**, 220. — [5]) R. Biedermann und Lenssen, Ber. (1877) **10**, 1165. — [6]) Ann. (1850) **76**, 286; Compt. (1850) **30**, 319.

genannt. Church[1]) erhielt 1855 die Base aus bei 128° siedendem Xylol aus Steinkohlentheer. Beide Chemiker haben aber über die von ihnen dargestellte Verbindung keine näheren Angaben gemacht. Erst 1866 theilte Deumelandt[2]) mit, dass dasjenige Xylidin, welches aus dem bei 240° siedendem Nitroxylol (aus Xylol vom Siedepunkt 140°) mit Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure dargestellt wird, bei 215° destillirt. Er beschrieb ferner einige Salze desselben und erwähnte die Darstellung einer Xylidinsulfosäure. A. W. Hofmann und Martius[3]) isolirten drei Jahre später aus hochsiedendem Anilinöl eine bei 212° siedende Base von der Zusammensetzung des Xylidins, welche zum Unterschiede von dem isomeren und den gleichen Siedepunkt besitzenden Amidoäthylbenzol mit Anilin und Oxydationsmitteln einen rothen Farbstoff (Xylidinroth) lieferte. Tawildarow[4]) stellte in demselben Jahre das Xylidin aus reinem *m*-Xylol (erhalten durch Kochen von rohem Xylol mit Salpetersäure) dar, und erhielt dieselbe Base auch durch Reduktion von Nitro-*m*-Xylol aus Dinitro-*m*-xylol (Schmelzp. 93°). Zu gleicher Zeit stellte Genz[5]) einige Derivate des bei 212° siedenden Xylidins aus hochsiedendem Anilinöl, welches mit der Base von Tawildarow im Wesentlichen identisch ist, dar. Ueber dieselbe Base wurden 1876 genauere Untersuchungen von A. W. Hofmann[6]) und Wroblewsky[7]) angestellt. Letzterer zeigte, dass der Base die Konstitution 1, 3, 4 zukommt und lehrte gleichzeitig die Gewinnung von zwei neuen isomeren Xylidinen kennen, von denen das eine (symmetrische Xylidin) ebenfalls ein Derivat des *m*-Xylols (*γ*-Amido-*m*-Xylol), das andere wahrscheinlich ein Amido-*o*-xylol ist. Das Amido-*p*-xylol wurde 1878 von Schaumann[8]) erhalten. In demselben Jahre erhielt Schmitz[9]) das *α*-Amido-*m*-xylol (1. 3. 4) bei der Destillation von *α*-Amidomesitylensäure mit gebranntem Kalk und stellte auf dieselbe Weise aus der isomeren *β*-Amidomesitylensäure eine neue isomere Base (*β*-Amido-*m*-xylol) dar, von welcher er auch die Konstitution feststellte. Die beiden Amido-*o*-xylole wurden 1884 von O. Jacobsen[10]) und Nölting und Forel[11]) dargestellt und näher untersucht.

In der folgenden Tabelle (a. f. S.) sind die Schmelzpunkte und Siedepunkte der drei Xylole und der daraus hervorgehenden Nitroxylole, Xylidine und Xylenole zusammengestellt.

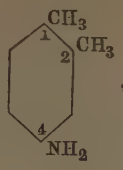
---

[1]) Jahresb. 1855, 635. — [2]) Ann. (1867) **144**, 273; Zeitschr. (1866) N. F. **2**, 22; Jahresb. 1866, 606. — [3]) Ber. (1869) **2**, 378, 412. — [4]) Ber. (1869) **2**, 553; Zeitschr. (1870) N. F. **6**, 418. — [5]) Ber. (1869) **2**, 686. — [6]) Ber. (1876) **9**, 1292. — [7]) Ber. (1876) **9**, 497; Ber. (1877) **10**, 1248; (1879) **12**, 1226; Ann. (1881) **207**, 91. — [8]) Ber. (1878) **11**, 1537. — [9]) Ann. (1878) **193**, 177. — [10]) Ber. (1884) **17**, 159. — [11]) Chemikerzeitung (1884) **8**, 893, 1022.

Kohlenwasserstoff	Konstitution			Nitroxylol		Xylidin				Xylenol	
	CH_3	CH_3	NO_2 NH_2 OH	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt der Acetverbindung	Schmelzpunkt	Siedepunkt
o-Xylol . . . α	1	2	4	29°	258°	49°	226°	1,0755 (17,5°)	99°	62°	225°
o-Xylol . . . β	1	2	3	fl.	250°	fl.	223°	0,991 (15°)	134°	75°	218°
m-Xylol . . . α	1	3	4	2°	238°	fl.	212°	0,9184 (25°)	129°	28°	216,5°
m-Xylol . . . β	1	3	2	fl.	225°	fl.	214,5°		176,5°	74,5°	212°
m-Xylol . . . γ	1	3	5	75°	263°	fl.	222°	0,972 (15°)	140,5°	68°	219,5°
p-Xylol . . .	1	4	2	fl.	239°	fl.	215°	0,980 (15°)	139,5°	74,5°	211,5°

Amido-*o*-xylole.

α-Amido-*o*-xylol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\\[4]NH_2\end{cases}$ =



wurde von O. Jacobsen[1]) durch Reduktion des festen (α-) Nitro-*o*-xylols mit Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure dargestellt.

Das mit Wasserdampf destillirte Xylidin bildet zunächst ein farbloses und fast geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel. Beim Erkalten erstarrt es zu einer Krystallmasse. Es schmilzt bei 49° und siedet bei 226°. Das specif. Gewicht ist 1,0755 bei 17,5°. Von kaltem Wasser wird es nur wenig, von heissem erheblich leichter, von Alkohol und Aether sehr leicht, von Petroleumäther mässig leicht gelöst. Bei ziemlich schnellem Erstarren oder bei schneller Ausscheidung aus Lösungsmitteln bildet es durchsichtige, glasglänzende, rautenförmige Tafeln, bei langsamem und nur theilweisem Erstarren der noch nicht ganz reinen Verbindung, sowie beim Verdunsten seiner Petroleumätherlösung erhält man es in grossen, derben, wohl ausgebildeten, monoklinen Krystallen. Die ganz reine Base bleibt auch bei Zutritt von Luft und Licht farblos. Seine wässerige Lösung wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz intensiv gelb. Salpetrige Säure liefert das bei 62° schmelzende 1, 2, 4-*o*-Xylenol[2]).

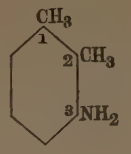
Die Acetylverbindung, durch Kochen der Base mit Eisessig, resp. Eisessig und Acetylchlorid erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, glänzenden Prismen, die sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich sind und bei 99° schmelzen.

Das salzsaure Salz: $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$, krystallisirt, namentlich aus salzsäurehaltiger Lösung, sehr gut in langen, sehr dünnen Prismen, niemals in Tafeln. Es ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich. Ueber 100° erhitzt, beginnt es sich zu verflüchtigen und sublimirt in höherer Temperatur wie Salmiak.

---

[1]) Ber. (1884) 17, 160. — [2]) Ber. (1878) 11, 28.

β-Amido-*o*-xylol: $C_6H_3\{[1]CH_3\ [2]CH_3\ [3]NH_2$ =



Diese Base entsteht nach Nölting und Forel[1]) durch Reduktion des flüssigen, nicht ganz rein dargestellten Nitro-*o*-xylols mit Eisen und Essigsäure. Um das reine Xylidin zu erhalten, wird das Gemisch der Basen in die Acetylverbindungen verwandelt, letztere durch Krystallisation aus Benzol getrennt und die bei 134° schmelzende Acetverbindung zersetzt. Dieselbe Base wurde von Thöl[2]) durch Reduktion eines bei 103° schmelzenden Dibromxylidins mit Zinn und Salzsäure und schliesslich mit Natriumamalgam erhalten.

Das β-Amido-*o*-xylol ist eine bei 223° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das specif. Gewicht 0,991 besitzt.

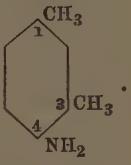
Essigsäure verwandelt es in eine bei 134° schmelzende Acetylverbindung. Durch salpetrige Säure geht es in ein bei 75° schmelzendes Xylenol über, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sich ein *o*-Xylochinon, welches in gelben, bei 55° schmelzenden Nadeln krystallisirt und welches bei der Reduktion in ein bei 221° schmelzendes Hydrochinon verwandelt wird. *p*-Toluidin liefert mit dem Xylidin und Arsensäure keinen Rosanilinfarbstoff.

Mit diesem Xylidin ist diejenige Base identisch, welche E. Wroblewsky[3]) aus Xylol darstellte, welches durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von *p*-Xylol befreit war. Das aus dem so gereinigten Kohlenwasserstoff bereitete Xylidin wurde drei Tage mit einer äquivalenten Menge Eisessig erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse. Bei der fraktionirten Destillation bestand der bis 310° übergehende Antheil aus Wasser, Essigsäure und unverändertem essigsauren Xylidin. Ueber 320° ging Acetxylidid (Schmelzp. 127°) über. Aus dem unter 310° Destillirenden wurde das Xylidin mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und nochmals mit Eisessig erwärmt. Nach dem Erwärmen erstarrte die Masse nicht mehr. Letztere wurde wieder destillirt, dann das unter 310° Siedende mit Alkali versetzt, und mit Wasserdampf die Base übergetrieben. Diese bildet das α-*o*-Xylidin.

---

[1]) Chemikerzeitung (1884) **8**, 893; Ber. (1885) **18**, 2671. — [2]) Ibid. (1885) **18**, 2562. — [3]) Ann. (1881) **207**, 97; Ber. (1885) **18**, 2904, 3166; (1886) **19**, 235.

Mit Säuren liefert es ausgezeichnet krystallisirende Salze. Das in Wasser sehr leicht lösliche salzsaure Salz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen Tafeln. Es lässt sich wie Salmiak sublimiren und mit Salzsäure aus seinen Lösungen ausfällen. Von dem in grossen Tafeln krystallisirenden Nitrat lösen sich 2,7 Thle. bei 18,5° in 100 Thln. Wasser. Das in Wasser schwer lösliche neutrale Sulfat: $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]_2 . H_2SO_4$, bildet grosse, blätterige Krystalle. Das saure Sulfat: $C_8H_9 . NH_2 . H_2SO_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Oxalat: $C_8H_9NH_2 . C_2H_2O_4$, bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

α-Amido-*m*-xylol[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[4]NH_2\end{cases}$ = 

.

Dieses Xylidin, welches die Hauptmenge des technischen Xylidins ausmacht, wird auf dieselbe Weise aus dem α-Nitro-*m*-xylol resp. dem rohen Nitroxylol wie das Anilin aus dem Nitrobenzol dargestellt. Versetzt man die so erhaltene und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Base mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz des α-Amido-*m*-xylols in Krystallen ab. Die Mutterlauge enthält im Wesentlichen die Chlorhydrate der isomeren, im rohen Xylidin vorkommenden Basen. Um die freie Base aus dem salzsauren Salz zu erhalten, wird das letztere wiederholt aus Wasser krystallisirt, dann in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Die Base wird hierauf mit Wasserdampf übergeblasen und durch Destillation gereinigt. Sollte die Base auf diese Weise noch nicht vollständig rein erhalten sein, so stellt man die Acetylverbindung dar und reinigt dieselbe durch Krystallisation aus Benzol. Aus der bei 129° schmelzenden Acetylverbindung wird das Xylidin durch Kochen mit Alkali oder Säuren erhalten.

Dieselbe Base entsteht durch Destillation der α-Amidomesitylensäure: $C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . NH_2 . CO_2H (1:3:4:5)$, mit Kalk und durch Erhitzen von salzsaurem *p*-Toluidin mit Methylalkohol auf 300°.

Das α-Amido-*m*-xylol (von A. W. Hofmann α-Xylidin, von Schmitz α-Metaxylidin genannt) ist ein farbloses, am Licht bald dunkel werdendes Öel, welches konstant bei 212° (uncorr.) (Th. im Dampf bei 215°) siedet. Das specif. Gewicht ist 0,9184 bei 25°.

Beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig geht es in das bei 129° schmelzende Acet-α-amido-*m*-xylol über, welches

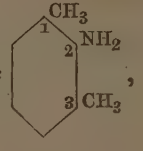
---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. (1876) **9**, 1295; Schmitz, Ann. (1878) **193**, 177; Tawildarow, Jahresb. 1870, 534; Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2422; Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2677.

schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und in breiten, flachen Nadeln krystallisirt. Das α-Amido-*m*-xylol liefert beim Nitriren in schwefelsaurer Lösung ein Gemenge von dem bei 123° und dem bei 78° schmelzenden Nitroxylidin.

Das salzsaure α-Amido-*m*-xylol: $C_8H_9.NH_2.HCl$ (Mol.-Gew. 157,5), ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus gewöhnlich in grossen prismatischen Krystallen. Doch erhält man zuweilen auch tafelförmige Krystalle. Auf 130° erwärmt, wird es durch Dissociation partiell zersetzt (Schmitz). Nach Städel und Hölz enthält es ½ Mol. H_2O. Das Platindoppelsalz: $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$, bildet schöne Nadeln; es enthält 30,16 Proc. Platin (Hofmann). Das Nitrat: $C_8H_9NH_2.HNO_3$, scheidet sich aus der sauren Lösung in prismatischen Krystallen ab, welche sich flach neben und über einander legen und zu grossen rhombischen Tafeln vereinigen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich (Schmitz). Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Säulen [1]). Das Oxalat bildet blätterige Krystalle, von denen sich nach Tawildarow 3,319 Thle. bei 18° und 3,846 Thle. bei 21,5° in 100 Thln. Wasser auflösen.

β-Amido-*m*-xylol [2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[2]NH_2\end{cases}$ =



entsteht durch Reduktion des β-Nitro-*m*-xylols. Zu diesem Zwecke reducirt man die bei 224° siedenden Fraktionen des rohen Nitro-*m*-xylols und führt die erhaltene Base in die Acetylverbindungen über, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Das β-*m*-Xylidin wird aus der bei 176,5° schmelzenden Acetylverbindung abgeschieden. Dieselbe Base wurde von Schmitz durch Destillation von β-Amidomesitylensäure: $C_6H_2.CH_3.NH_2.CH_3.CO_2H$ (1:2:3:5), mit Kalk erhalten.

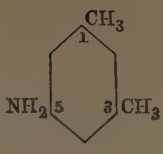
Es bildet ein farbloses, am Licht sich dunkel färbendes Oel, das nach Grevingk bei 214,5° (Thermometerf. im Dampf), nach Schmitz bei 216° siedet; mit Essigsäure liefert es eine bei 176,5° schmelzende Acetylverbindung.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in grossen, tafelförmigen, dünnen Blättchen, bei langsamem Verdunsten in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 28; (1885) **18**, 2920. — [2]) Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2430; Schmitz, Ann. (1878) **193**, 179; Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2676.

γ-Amido-*m*-xylol[1]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[5]NH_2\end{cases}$ =

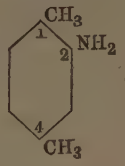


Diese Base entsteht nach Wroblewsky durch Reduktion des bei 75° schmelzenden und bei 263° siedenden Nitro-*m*-xylols, welches man aus dem Acet-α-Amido-*m*-xylol darstellen kann, und bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, welche bei —20° noch nicht erstarrt und bei 222° siedet. Bei 0° besitzt das Amido-*m*-xylol das specif. Gew. 0,9935, bei 15° das specif. Gew. 0,972.

Essigsäure führt es in eine Acetverbindung über, die bei 140,5° schmilzt und aus Alkohol in grossen, weissen, flachen Nadeln krystallisirt. Durch Chromsäure geht es in ein bei 73° schmelzendes Xylochinon über, aus dem sich durch Reduktion ein bei 149° schmelzendes Xylohydrochinon gewinnen lässt. Mit salpetriger Säure entsteht ein bei 68° schmelzendes Xylenol.

Das salzsaure Salz: $C_8H_9NH_2.HCl$, krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die wie Salmiak sublimiren. Aus seiner Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Das Nitrat krystallisirt in langen, weissen Nadeln mit Perlmutterglanz. 100 Thle. Wasser lösen davon bei 13° 4,66 Thle. Das Sulfat: $(C_8H_9.NH_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$, bildet lange, weisse Nadeln.

Amido-*p*-xylol[2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\\[2]NH_2\end{cases}$ =



Das Amido-*p*-xylol (Paraxylidin) wurde von W. Schaumann durch Reduktion von Nitro-*p* Xylol, das aus festem *p*-Xylol bereitet war, mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten. Man kann es nach Nölting, Witt und Forel[3]) in der Weise aus dem technischen salzsauren Xylidin darstellen, dass man das letztere mit rauchender Schwefelsäure in die Xylidinsulfosäuren umwandelt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Sulfosäure des Metaxylidins ab. Das aus den Mutterlaugen mit Kalk und Soda erhaltene Natronsalz

---

[1]) E. Wroblewsky, Ann. (1881) **207**, 95; Nölting und Forel, Chemikerz. (1884) **8**, 893; Ber. (1885) **18**, 2677; Thöl, Ber. (1885) **18**, 359. — [2]) W. Schaumann, Ber. (1878) **11**, 1537; Nölting und Forel, Chemikerz. (1884) **8**, 893; Ber. (1885) **18**, 2680. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2664; Dr. O. N. Witt, D. R.-P. Nr. 34 854 vom 5. Mai 1885 ab); vergl. Xylidinsulfosäuren.

der *p*-Xylidinsulfosäure geht bei der trockenen Destillation in *p*-Xylidin über. Die Base ist eine farblose, an der Luft sich allmälig gelblich färbende Flüssigkeit, welche wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich ist und bei 215° siedet. Das specif. Gew. beträgt 0,980 bei 15°. Durch mehrstündiges Kochen mit dem gleichen Volumen Eisessig am aufsteigenden Kühler wird sie in die bei 139,5° schmelzende Acetylverbindung verwandelt, die aus verdünnter wässeriger Lösung in büschelförmig gruppirten Prismen krystallisirt. Die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Salpetersäure verwandelt die Acetylverbindung in ein bei 192° schmelzendes Nitroacetxylidid. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das *p*-Xylidin ein bei 123° schmelzendes Xylochinon.

Die Salze des *p*-Xylidins lassen sich nur aus sauren Lösungen krystallisiren; beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen spalten sie sich. Das salzsaure Salz: $C_8H_9NH_2.HCl + H_2O$, bildet grosse, glänzende Blätter. Auf 125 bis 130° erhitzt, sublimirt es in feinen, seideglänzenden Nadeln. Das weniger lösliche Nitrat bildet grosse Gruppen gerader, flacher Nadeln, die unter einem Winkel von ca. 23° federförmig verwachsen sind. Das in Wasser einigermaassen schwer lösliche Sulfat: $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$, krystallisirt in farblosen Blättchen, die beim Trocknen zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Das Oxalat bildet derbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische Krystalle.

Technisches Xylidin[1]).

Das aus technischem Xylol dargestellte Xylidin ist ein Gemenge von fünf isomeren Amidoxylolen, von denen eins ein Derivat des *p*-Xylols, zwei Amido-*o*-xylole und zwei Amido-*m*-xylole sind.

Das technische Xylidin findet ausschliesslich zur Darstellung von Azofarbstoffen Anwendung und wird zu diesem Zwecke entweder direkt in Diazoxylol übergeführt oder zunächst in Amidoazoxylol oder in Kumidin verwandelt.

Ein durch Reduktion von technischem Nitroxylol erhaltenes Xylidin zeigte folgende Siedepunkte:

bis	211° . . .	3 Proc.
„	212° . . .	7 „
„	213° . . .	15 „
„	214° . . .	30 „
„	215° . . .	63 „
„	216° . . .	83 „
„	217° . . .	89 „
„	218° . . .	93 „

[1]) Ber. (1885) 18, 2664, 2919.

Wird das technische Xylidin mit roher, überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein Krystallbrei ab, der wesentlich aus salzsaurem α-Amido-*m*-xylol (Metaxylidin) besteht. Ein auf diese Weise aus dem obigen Xylidin abgeschiedenes und aus dem Salz durch Uebertreiben mit Wasserdampf erhaltenes Xylidin siedete bei 212 bis 214°. Aus der Mutterlauge wurde mit Natronlauge und Dampf ein Gemenge von Basen isolirt, welches bei der Fraktionirung folgendes Resultat lieferte:

Es gingen über:

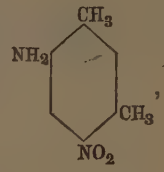
bei	211°	. . .	1 Proc.
„	212°	. . .	5 „
„	213°	. . .	15 „
„	214°	. . .	28 „
„	215°	. . .	49 „
„	216°	. . .	72 „
„	217°	. . .	83 „
„	218°	. . .	90 „
„	219°	. . .	94 „

Nitroamido-*m*-Xylole.

Zusammens. 57,83 Proc. C, 6,02 Proc. H, 16,87 Proc. N.

Dieselben entstehen sowohl direkt beim Behandeln von Xylidin mit Salpetersäure, als auch durch partielle Reduktion der Dinitro-*m*-xylole. Auch können sie aus den Nitroacetxylididen durch Abspaltung der Acetgruppe erhalten werden.

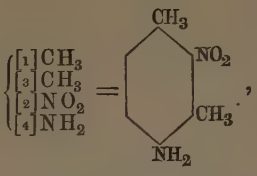
Amido-α-nitro-*m*-xylol[1]: $C_6H_2\{[1]CH_3\,[3]CH_3\,[4]NO_2\,[6]NH_2$ =



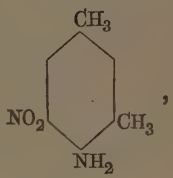
wird durch partielle Reduktion des bei 93° schmelzenden Dinitro-*m*-xylols gebildet und entsteht auch neben dem bei 78° schmelzenden Nitroxylidin (Amido-β-Nitro-*m*-xylol), wenn man α-Amido-*m*-xylol in einer Lösung von 10 Thln. Schwefelsäure nitrirt. Wendet man nur 4 Thle. Schwefelsäure als Lösungsmittel an, so wird daneben noch das bei 76° schmelzende Amido-γ-Nitro-*m*-xylol erhalten. Es ist wenig in kaltem, schwer in heissem Wasser oder Ligroïn, besser in Alkohol löslich, woraus es in kompakten, orangerothen Nadeln krystallisirt, die bei 123° schmelzen. Die Acetverbindung schmilzt bei 159 bis 160° und bildet weisse Nadeln. Bei Elimination der

[1]) Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. (1868) **147**, 18; Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2422.

Amidogruppe entsteht α-Nitro-*m*-xylol. Reduktionsmittel verwandeln es in das bei 104° schmelzende Xylylendiamin.

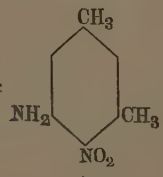
Amido-β-nitro-*m*-xylol[1]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[2]NO_2\\[4]NH_2\end{cases}$ =  ,

entsteht durch partielle Reduktion des bei 82° schmelzenden Dinitro-*m*-xylols mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung, ferner durch Behandeln einer Lösung von α-Amido-*m*-xylol in 8 Thln. Schwefelsäure mit einer Lösung der berechneten Menge Salpetersäure in 2 Thln. Schwefelsäure bei ca. 2 bis 3°. Es ist in Wasser, Ligroïn und Alkohol löslich und krystallisirt in goldgelben, bei 78° schmelzenden Nadeln. Die Acetverbindung krystallisirt in weissen, bei 149° schmelzenden Nadeln. Wird die Amidogruppe eliminirt, so entsteht das β-Nitro-*m*-Xylol. Durch Reduktion entsteht das bei 64° schmelzende Xylylendiamin.

Amido-γ-nitro-*m*-xylol[2]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[4]NH_2\\[5]NO_2\end{cases}$ =  ,

entsteht, wenn man die Acetverbindung des α-Amido-*m*-xylols nitrirt und das dabei erhaltene Nitroacetxylidin durch Erwärmen mit Schwefelsäure zersetzt.

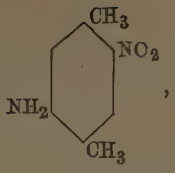
Es bildet sich auch neben dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin durch Nitriren von α-Amido-*m*-xylol in einer Lösung von 4 Thln. Schwefelsäure. Es schmilzt bei 78°.

Amido-δ-nitro-*m*-xylol[3]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[4]NO_2\\[5]NH_2\end{cases}$ =  ,

wurde durch Nitriren des symmetrischen Xylidins (in Schwefelsäure gelöst) erhalten und bildet gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln.

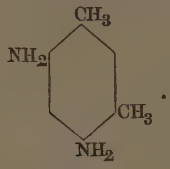
---

[1]) Grevingk, Ber. (1884) **17**, 2425, 2428. — [2]) Wroblewsky, Ann. (1881) **207**, 95. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2679.

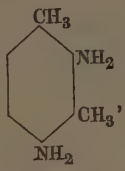
Amido-nitro-*p*-xylol[1]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\\[2]NO_2\\[5]NH_2\end{cases}$ =  ,

bildet sich durch Nitriren von *p*-Xylidin; es schmilzt bei 142°. Durch Oxydation liefert es *p*-Xylochinon.

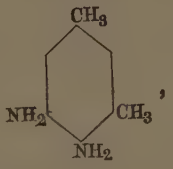
Diamidoxylole: $C_6H_2(NH_2)_2(CH_3)_2$.

Diamido-*m*-xylol[2]):  .

Das bei 93° schmelzende Dinitroxylol und das daraus darstellbare, bei 123° schmelzende Nitroxylidin gehen bei der Reduktion in ein bei 104° schmelzendes Diamido-*m*-xylol über.

Diamido-*m*-xylol[3]):  ,

entsteht durch Reduktion des bei 82° schmelzenden Dinitro-*m*-xylols und des daraus gebildeten, bei 78° schmelzenden Nitroxylidins; es schmilzt bei 64°.

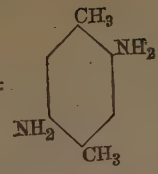
Diamido-*m*-xylol[4]):  ,

bildet sich nach A. W. Hofmann[4]) bei der Reduktion der entsprechenden Nitroamido-*m*-xylole (s. o.) und krystallisirt in feinen, glänzenden, bei 77° schmelzenden Blättchen, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Seine Salze krystallisiren gut.

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 2666. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2426; vergl. Ann. (1868) **147**, 15; (1867) **144**, 274; Jahresb. 1865, 431. — [3]) Ber. (1884) **17**, 2426. — [4]) Ber. (1876) **9**, 1298; (1885) **18**, 2679, 2683.

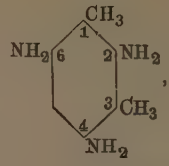
Diamido-*p*-xylol[1]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\\[2]NH_2\\[5]NH_2\end{cases}$ =



,

entsteht durch Reduktion von Nitro-*p*-xylidin und von Amidoazo-*p*-xylol. Es krystallisirt aus Benzol in bei 147° schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation geht es in Xylochinon (Schmelzp. 123°) über.

Triamidoxylol[2]:

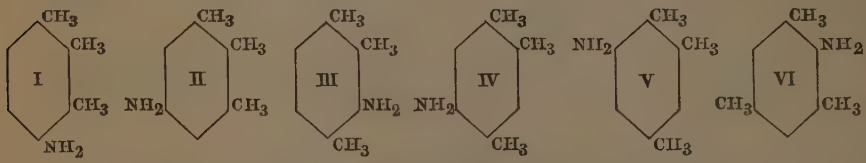


,

wurde durch Reduktion von Trinitro-*m*-xylol dargestellt. Es zersetzt sich zwischen 140 bis 150°.

Amidotrimethylbenzole (Kumidine).

Denkt man sich in den sechs isomeren Xylidinen je ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt, so erhält man sechs isomere Amidotrimethylbenzole. Die Konstitution derselben wird durch folgende Schemata ausgedrückt:



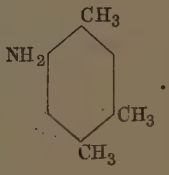
Von diesen Basen sind I und II Abkömmlinge eines noch unbekannten Kohlenwasserstoffs, III, IV und V sind Amidopseudokumole, VI ist Amidomesitylen.

Aus den beiden Amido-*o*-xylolen können fünf Kumidine entstehen und zwar I bis V, aus den drei Amido-*m*-xylolen können sich alle sechs bilden, aus dem Amido-*p*-xylol können die drei Kumidine III, IV und V erhalten werden. Von den sechs der Theorie nach möglichen Kumidinen sind bisher nur die mit IV und VI bezeichneten genauer bekannt geworden. Das erstere wird jetzt

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 471; (1885) **18**, 2666, 2686. — [2]) Grevingk, Ber. (1884) **7**, 2427.

gewöhnlich als Pseudokumidin (ψ-Kumidin), das zweite als Mesidin bezeichnet. Beide Substanzen entstehen durch Reduktion des Nitropseudokumols resp. Nitromesitylens und können auch durch Erhitzen von Xylidinen mit Salzsäure und Methylalkohol auf gegen 300° gewonnen werden. Nach der letzteren Methode wird das in der Technik erzeugte ψ-Kumidin dargestellt. E. Nölting und Forel[1]) haben nachgewiesen, dass hierbei die letztere Base aus α-*o*-Xylidin und *p*-Xylidin gebildet wird. Mesidin entsteht durch Digestion von α-*m*-Xylidin oder β-*m*-Xylidin. β-*o*-Xylidin geht in ein flüssiges, bei 240° siedendes Kumidin über, dessen Acetverbindung bei 180° schmilzt. γ-*m*-Xylidin wird in ein bei 68° schmelzendes und bei 245° siedendes Kumidin, dessen Acetverbindung bei 164° schmilzt, umgewandelt.

ψ-Kumidin: $C_9H_{13}N = C_6H_2 \begin{cases} [1]CH_3 \\ [3]CH_3 \\ [4]CH_3 \\ [6]NH_2 \end{cases} =$ 

Das Pseudokumidin wurde zuerst von Schaper[2]) aus Pseudokumol dargestellt. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) in Berlin erhielt es im Grossen durch Erhitzen von Xylidin mit Salzsäure und Methylalkohol auf gegen 300°. Nölting und Forel wiesen nach, dass das Pseudokumidin auf diese Weise nur aus α-*o*-Xylidin und *p*-Xylidin gebildet wird. Die Base wurde von A. W. Hofmann[4]), Fröhlich[5]), Haller[6]), Edler[7]), Nölting und Baumann[8]) näher untersucht.

Die Darstellung geschieht nach dem Patente der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in folgender Weise:

Das durch Digestion von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol im Autoklaven bei 280° C. erhaltene rohe salzsaure Kumidin wird in Nitrat umgewandelt. Das schwer lösliche Nitrat wird auf einer Centrifuge von der anhängenden Mutterlauge befreit und mit etwas Wasser gewaschen. Man erhält ein feines Krystallmehl von Nitraten der verschiedenen Modifikationen des Kumidins und Xylidins. Wird dieses Nitrat in der üblichen Weise in die Base umgewandelt und dann der fraktionirten Destillation unterworfen, so erstarrt der zwischen 225 bis 245° C. übergehende Antheil beim Abkühlen krystallinisch. Die Krystalle werden mittelst Centrifuge oder Pressen von noch anhaftenden, nicht krystallisirbaren Basen befreit.

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 2680. — [2]) Zeitschr. (1867) N. F. **3**, 12; vergl. Ber. (1885) **15**, 1145 Anm. — [3]) D. R.-P. 22 265 vom 1. Juli 1882 ab. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2895; (1885) **18**, 1821. — [5]) Ber. (1884) **17**, 1801, 2673 (Konstitution des ψ-Kumidins). — [6]) Ber. (1885) **18**, 89, 706. — [7]) Ber. (1885) **18**, 629. — [8]) Ber. (1885) **18**, 1145.

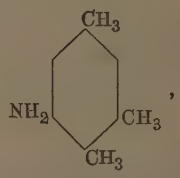
Der auf die Darstellungsmethode dieser Base bezügliche Patentanspruch 1 des Patentes Nr. 22265 lautet: Verfahren zur Herstellung eines krystallisirten Kumidins durch Umwandlung der rohen Chlorhydrate des Basengemisches in Nitrate, Abscheidung der Kumidine aus letzteren und Isolirung des krystallisirten Kumidins durch Fraktioniren. Durch Patentanspruch 2 desselben Patentes ist geschützt: Die Verwendung des nach 1 gewonnenen Kumidins zur Darstellung von Diazokumol oder Diazokumolsulfosäure als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Azofarbstoffen.

Das rohe Kumidin[1]) enthält ausser Pseudokumidin nicht unerhebliche Mengen von Mesidin, ausserdem andere hochsiedende primäre Basen, darunter ein Kumidin, ein Amidodurol, ferner sekundäre und tertiäre Basen, Chinolinbasen und Karbazole. Von diesen machen sich einige durch einen äusserst widerwärtigen Geruch bemerkbar.

Das ψ-Kumidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 235 bis 236°. Beim Behandeln mit Essigsäure liefert es ein bei 161° schmelzendes Acetylderivat. Wird es mit Jodmethyl digerirt, so entsteht eine bei 44° schmelzende und bei 237° siedende Monomethylverbindung, welche bei weiterer Einwirkung des Jodmethyls in das dimethylirte Kumidin, das bei 222° siedet, übergeht. Letzteres entsteht auch durch Destillation der Ammoniumhydroxydverbindung.

Das salzsaure Salz: $C_9H_{11}NH_2.HCl$, ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Prismen. Das Nitrat: $C_9H_{11}NH_2.HNO_3$ ist ziemlich schwer löslich.

Ein isomeres ψ-Kumidin von der Konstitution:



,

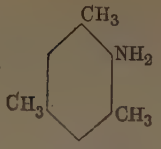
wird nach E. Edler[2]) erhalten, wenn man die bei 161° schmelzende Acetylverbindung des oben beschriebenen ψ-Kumidins mit Salpetersäure in das bei 193 bis 194° schmelzende Nitroacet-ψ-kumidin verwandelt, letzteres in das entsprechende, bei 46 bis 47° schmelzende Nitro-ψ-kumidin umwandelt, hieraus die Amidogruppe entfernt und das so erhaltene, bei 20° schmelzende Nitro-ψ-kumol reducirt. Dabei entsteht eine bei 36° schmelzende Base, die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig ist.

Das Nitrat ist viel leichter löslich als das des gewöhnlichen ψ-Kumidins, das salzsaure Salz krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, das Sulfat bildet kurze, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Das Oxalat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in grossen farblosen Blättern.

Das Kumenol schmilzt bei 93°.

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann, Ber. (1884) **17**, 1912; Nölting und Baumann, Ber. (1885) **18**, 1149; Engel, Ber. (1885) **18**, 2229. — [2]) Ber. (1885) **18**, 629.

Mesidin: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[5]CH_3\\[2]NH_2\end{cases}$ =  .

Das Mesidin entsteht durch Reduktion von Nitromesitylen [1]) und bildet sich auch durch Digestion von Amido-*m*-xylol [2]) mit Methylalkohol.

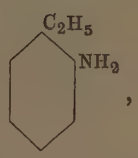
Farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit von 0,9633 spec. Gew.

Die Acetylverbindung [3]) schmilzt bei 216°; sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich.

Das Oxalat bildet Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Amidoäthylbenzole: $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\NH_2\end{cases}$.

Die den Xylidinen isomeren Amidoäthylbenzole können der Theorie nach in drei Modifikationen existiren. Hiervon sind bis jetzt zwei, die Ortho- und die Paraverbindung, dargestellt worden. Dieselben entstehen nach Beilstein und Kuhlberg [4]), wenn man das aus Aethylbenzol darstellbare Gemisch von *o*- und *p*-Nitroäthylbenzol durch häufiges Fraktioniren trennt und die einzelnen Nitroäthylbenzole reducirt. H. Paucksch [5]) hat diese Methode in der Art vereinfacht, dass er das rohe Nitroäthylbenzol direkt reducirt, die erhaltene Base in die Acetylverbindungen verwandelt und das so gewonnene Gemisch von Acetyl-*o*-amidoäthylbenzol und Acetyl-*p*-amidoäthylbenzol durch Krystallisation aus Wasser trennt. Dabei bleibt die leichter lösliche Orthoverbindung in den Mutterlaugen. Das *p*-Amidoäthylbenzol lässt sich nach A. W. Hofmann [6]) auch durch Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300 bis 330° in geschlossenen Apparaten erhalten. Dieselbe Base bildet sich auch nach G. Benz [7]) durch Einwirkung von Alkohol auf ein Gemenge von Anilin und Chlorzink bei 280° unter Druck.

o-Amidoäthylbenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]C_2H_5\\[2]NH_2\end{cases}$ =  ,

bildet ein bei 210 bis 211° siedendes Oel, das bei —10° noch nicht fest wird. Die Acetylverbindung schmilzt bei 110 bis 112°, die Benzoylverbindung bei 147°.

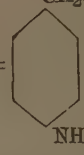
---

[1]) Ann. (1868) **147**, 3. — [2]) Ber. (1872) **5**, 715; (1875) **8**, 61. — [3]) Ber. (1875) **8**, 58; über sonstige Derivate des Mesidins vergl. Ber. (1882) **15**, 1011. — [4]) Ann. (1870) **156**, 206. — [5]) Ber. (1884) **17**, 767, 2800. — [6]) Ber. (1874) **7**, 527. — [7]) Ber. (1882) **15**, 1646.

p-Amidoäthylbenzol: $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}{}^{C_2H_5}_{NH_2}$ =

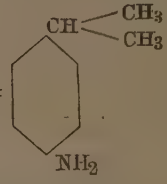
schmilzt bei —5° und siedet bei 213 bis 214°; die Acetylverbindung schmilzt bei 94,5°, die Benzoylverbindung bei 151°.

p-Amidopropylbenzol: $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}{}^{CH_2.CH_2.CH_3}_{NH_2}$ =



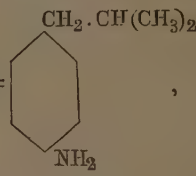
entsteht nach Ernst Louis[1]) und A. Francksen[2]) beim Erhitzen von Anilin, Chlorzink und Propylalkohol während 7 bis 8 Stunden auf 280°. Die Base siedet bei 224 bis 226°; die Acetylverbindung schmilzt bei 87°, die Benzoylverbindung bei 115°. Salpetrige Säure verwandelt den Körper in eine Diazoverbindung, aus der mit Wasser das bei 227 bis 228° siedende Propylphenol, mit Jodwasserstoffsäure das bei 250° siedende Jodpropylbenzol erhalten wird. Aus letzterem entsteht bei der Oxydation *p*-Jodbenzoësäure.

p-Amidoisopropylbenzol: $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}{}^{CH(CH_3)_2}_{NH_2}$ =



wurde von E. Louis[3]) durch Erhitzen von Anilin, Isopropylalkohol und Chlorzink auf 260° dargestellt. Es siedet bei 216 bis 218° und liefert ein bei 114 bis 115° schmelzendes Benzoylderivat.

p-Amidoisobutylbenzol: $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}{}^{CH_2.CH(CH_3)_2}_{NH_2}$ =



wurde von A. Studer[4]) durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 230° zuerst dargestellt. E. Louis[5]) erhielt dieselbe Base auch durch Erhitzen von Anilin, Isobutylalkohol mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid auf 250 bis 260°.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 105. — [2]) Ber. (1884) **17**, 1220. — [3]) Ber. (1883) **16**, 111. — [4]) Ber. (1881) **14**, 1472, 2186; Ann. (1882) **211**, 234; vergl. Ber. (1885) **18**, 1009 Anm. — [5]) Ber. (1883) **16**, 114.

Zur Darstellung des Amidoisobutylbenzols werden 10 Thle. salzsaures Anilin mit 5 Thln. Isobutylalkohol während einiger Stunden in einem geschlossenen Gefässe auf 200°, dann noch 7 bis 8 Stunden auf 270 bis 280° erhitzt. Das Produkt muss nach dem Erkalten krystallinisch sein; es wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, in wenig warmem Wasser gelöst und mit koncentrirter Salzsäure wieder ausgefällt. Die Base wird schliesslich mit Alkali abgeschieden.

Das Amidoisobutylbenzol schmilzt bei 17° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, bei 230° siedendes Oel, welches bei 25° das spec. Gew. 0,937 besitzt. Acetylchlorid führt es in die bei 170° schmelzende Acetylverbindung: $C_6H_4(C_4H_9)NH.C_2H_3O$, über, welche aus Alkohol in schönen, weissen Blättchen krystallisirt. Salpetrige Säure verwandelt es in eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser *p*-Oxyisobutylbenzol, mit Jodwasserstoffsäure *p*-Jodisopropylbenzol [1]) liefert, welches letztere durch Oxydation in *p*-Jodbenzoësäure verwandelt wird.

Das salzsaure Amidoisobutylbenzol: $C_6H_4(NH_2)(C_4H_9).HCl$, und das entsprechend zusammengesetzte Bromhydrat krystallisiren in weissen, glänzenden Blättern.

p-Amidoamylbenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]C_5H_{11}\\[4]NH_2\end{cases}$,

wurde von A. W. Hofmann [2]) durch Erhitzen von salzsaurem Amylanilin auf gegen 340° und von A. Calm [3]) durch Erhitzen von Anilin, Amylalkohol und Chlorzink auf 270° dargestellt. Es siedet bei 255 bis 258° und bildet eine bei 146 bis 149° schmelzende Benzoylverbindung.

Aethyl-*o*-toluidin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[?]C_2H_5\end{cases}$,

wird nach Benz [4]) durch Erhitzen von gleichen Molekülen *o*-Toluidin, Alkohol und Chlorzink auf 270° gebildet. Die Base wird durch das Oxalat gereinigt. Sie siedet bei 229 bis 230°. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 105 bis 105,5°.

Isobutyl-*o*-amidomethylbenzole [5]): $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_4H_9.\\NH_2\end{cases}$

Erhardt erhielt durch Erhitzen von *o*-Toluidin mit Isobutylalkohol und Chlorzink ein Isobutyl-*o*-toluidin, welches bei 243° siedet. Eine isomere Base von demselben Siedepunkte wurde von J. Effront dargestellt. Beide Basen leiten sich von dem *m*-Isobutyltoluol ab.

Abkömmlinge des Triphenylmethans.

p-Amidotriphenylmethan: $C_{19}H_{17}N = CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$, entsteht nach O. Fischer und L. Roser [6]) bei der Einwirkung von Benzhydrol:

[1]) Ber. (1884) **17**, 1233. — [2]) Ber. (1874) **7**, 529. — [3]) Ber. (1882) **15**, 1642. — [4]) Ber. (1882) **15**, 1650. — [5]) Ber. (1884) **17**, 419, 2317. — [6]) Ber. (1880) **13**, 674; Ann. (1881) **206**, 155.

$(C_6H_5)_2.CH.OH$, auf salzsaures Anilin in Gegenwart von Chlorzink. Die Base bildet, aus Aether und Ligroïn krystallisirt, farblose Prismen oder Blättchen, die bei 83 bis 84° schmelzen. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol schwer löslich. Mit Jodmethyl entsteht ein aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Jodmethylat, welches sich auch aus Dimethylamidotriphenylmethan bildet; es schmilzt bei 184 bis 185°.

Di-*p*-amidotriphenylmethan: $C_{19}H_{18}N_2 = CH\begin{cases}C_6H_5\\ [1]C_6H_4[4]NH_2,\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$

wurde von Böttinger[1]) bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Anilin in Gegenwart von Zinkstaub erhalten. Es entsteht nach O. Fischer[2]) glatter bei der Einwirkung von Benzalchlorid oder Bittermandelöl auf salzsaures oder noch besser schwefelsaures oder phosphorsaures Anilin und Chlorzink. Man kann es auch nach C. Ullmann[3]) erhalten, wenn man Benzylenanilin in einer Lösung von Anilin mit salzsaurem Anilin erhitzt. Döbner[4]) stellte es durch Reduktion von Diamidotriphenylkarbinol mit Zinkstaub und Salzsäure dar.

Darstellung. a. Man reibt 13 Thle. salzsaures Anilin mit etwa der gleichen Menge Chlorzink sorgfältig zusammen, trägt nach und nach unter stetem Umrühren und Erwärmen auf dem Wasserbade 16 Thle. Benzaldehyd ein und erhitzt zuerst auf dem Wasserbade, dann nach Zusatz von etwas Wasser 6 bis 10 Stunden im Oelbade auf 110 bis 120°. Man destillirt dann zur Zersetzung der gebildeten Benzaldehydverbindung direkt mit verdünnter Schwefelsäure, bis kein Benzaldehyd mehr entweicht, fällt die Base mit Natronlauge aus und treibt das etwa noch vorhandene unveränderte Anilin mit den Wasserdämpfen über. Die rückständige Base (Ausbeute 80 Proc. der theoretischen) wird zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt, mit Ammoniak ausgefällt, nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, dann zur Zersetzung der Benzolverbindung (s. u.) auf 110° erhitzt und schliesslich aus wasserfreiem Aether krystallisirt. b. 10 Thle. Benzaldehyd (1 Mol.) werden mit 28 Thln. Anilinsulfat (1 Mol.) und etwa 20 Thln. Chlorzink unter Zusatz von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem Brei verrieben und unter Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Man kocht nun mit verdünnter Schwefelsäure so lange aus, bis die letzten Spuren von Aldehyd abgetrieben sind, lässt erkalten, scheidet durch Wasserzusatz harzige Substanzen ab, filtrirt und fällt das rohe Diamidotriphenylmethan mit Natronlauge oder Ammoniak aus. Ist die abgeschiedene Substanz noch harzig, so löst man von Neuem in heisser, verdünnter Schwefelsäure, lässt erkalten, filtrirt und fällt die Base aus dem Filtrat mit Alkali. Die Substanz wird dann, wie oben angegeben, weiter gereinigt.

Das Di-*p*-amidotriphenylmethan ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn löslich und bildet, aus wasserfreiem Aether krystallisirt, farblose, kugelige Aggregate, welche bei 139° schmelzen. Mit Benzol geht es, ähnlich wie Triphenylmethan und wahrscheinlich auch Amidotriphenylmethan, eine ziemlich schwer lösliche Verbindung: $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$, ein, welche in farblosen, glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten an-

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 276, 840; (1879) **12**, 975; (1880) **13**, 958. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 1693; (1880) **13**, 667; (1882) **15**, 676; Ann. (1881) **206**, 147. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2094. — [4]) Ber. (1882) **15**, 236.

schiesst, die bei etwa 106° schmelzen. Dieselbe ist sehr schwer in Ligroïn löslich und verliert das Benzol beim Erhitzen auf 110° oder beim Kochen mit Salzsäure. Beim Behandeln der Base mit salpetriger Säure in Alkohol entsteht Triphenylmethan, in Wasser wird Dioxytriphenylmethan gebildet. Das Platinsalz der Base ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. — Wird die Base in Methylalkohol gelöst, mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht das Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Von Quecksilberchlorid oder Chloranil[1]) wird die Base in einen blauen Farbstoff, das später beschriebene Karbinol, verwandelt.

o-Nitrodi-*p*-amidotriphenylmethan: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[2]NO_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2,\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$

wurde von E. Renouf[2]) durch Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd, schwefelsaurem Anilin und Chlorzink dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn gereinigt. Gelbrothe Krystallmasse. Durch Reduktion entsteht ein *o*-*p*-Leukanilin.

m-Nitrodi-*p*-amidotriphenylmethan: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[3]NO_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2,\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$ entsteht

nach O. Fischer und J. Ziegler[3]) bei der Einwirkung von Meta-nitrobenzaldehyd auf salzsaures Anilin in Gegenwart von Chlorzink und bildet, aus Aether krystallisirt, bei 136° schmelzende Krystalle. Mit Benzol geht es eine gelbe, bei 81° schmelzende Verbindung ein, welche das Benzol bei 110 bis 120° verliert. Jodmethyl führt es in ein Jodmethylat über, das auch aus Meta-nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan entsteht. Von Reduktionsmitteln wird es in β-Triamidotriphenylmethan verwandelt.

p-Nitrodiamidotriphenylmethan: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NO_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2,\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$

bildet sich nach O. Fischer und Ph. Greiff[4]) neben einer isomeren Base bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf salzsaures oder besser schwefelsaures Anilin in Gegenwart von Chlorzink. Es entsteht nach Bindschedler und Busch[5]) auch bei der Behandlung einer Lösung von Diamidotriphenylmethan in koncentrirter Schwefelsäure mit Salpeter oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning erhielten die Base in der unten beschriebenen Weise.

Darstellung. 15 Thle. *p*-Nitrobittermandelöl, 28 Thle. schwefelsaures Anilin und 20 Thle. Chlorzink werden mit etwas Wasser oder Alkohol ver-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 11412 der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning. — [2]) Ber. (1880) **16**, 1304. — [3]) Ber. (1880) **13**, 671. — [4]) Ibid. (1880) **13**, 669; vergl. auch besonders O. Fischer, ibid. (1882) **15**, 100, 677; D. R.-P. Nr. 16766 vom 31. Decbr. 1880. — [5]) D. R.-P. Nr. 17082 vom 15. April 1881; Ber. (1882) **15**, 547.

setzt und so lange im Wasserbade oder Dampfbade erhitzt, bis das *p*-Nitrobittermandelöl verschwunden ist. Man kocht darauf mit verdünnter Schwefelsäure so lange, bis der Geruch nach dem Aldehyd verschwunden ist, verdünnt die saure Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Harz ab und versetzt die Lösung mit Alkali, worauf sich das Nitrodiamidotriphenylmethan in gelben Flocken abscheidet. Letztere werden abfiltrirt, getrocknet und in heissem Toluol gelöst. Lässt man die Lösung an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich prächtige, gelbrothe, flächenreiche Krystalle der Toluolverbindung ab, bei langsamem Verdunsten werden oft mehrere Millimeter grosse, äusserst glänzende, granatrothe Krystalle erhalten, die sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben lassen. Die gepulverte Substanz verliert schon bei längerem Liegen an der Luft etwas Toluol, welches beim Schmelzen vollständig entweicht.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

Beim Erhitzen mit Eisenchlorür auf 170° bildet sich *p*-Rosanilin. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in *p*-Leukanilin über.

Das salzsaure Salz: $C_{19}H_{17}N_3O_2 + 2HCl$, ist wenig in absolutem Alkohol oder Salzsäure, leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rosettenförmigen Krystallaggregaten, oder auch seideglänzenden, koncentrisch gruppirten Nadeln. Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Abdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether sind.

Das Patent 16766 von Dr. Otto Fischer hat folgenden Inhalt: Die Darstellung von Nitrodiamidotriphenylmethan aus *p*-Nitrobittermandelöl und salzsaurem Anilin [1]) ist zur technischen Darstellung von Farbstoffen deshalb nicht geeignet, weil bei Anwendung der Salze, welche das Anilin mit leicht flüchtigen Säuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure etc. bildet, zunächst 2 Mol. Anilin mit 3 Mol. Bittermandelöl zu einer Verbindung von dem Typus des Benzylenanilins zusammentreten, die erst bei langem Kochen mit starken Säuren Nitrodiamidotriphenylmethan abspaltet. Wendet man hingegen die Salze der primären Aminbasen mit schwer, beziehungsweise nicht flüchtigen Säuren (z. B. Schwefelsäure) an, so reagiren 2 Mol. Anilin beziehungsweise *o*-Toluidin mit 1 Mol. Nitrobittermandelöl und bilden direkt die Nitrobase. Zur Darstellung wird ein Gemenge von 15 Thln. *p*-Nitrobittermandelöl und 30 Thln. schwefelsaurem Anilin (resp. Anilin gemengt mit *o*-Toluidin) und 20 bis 30 Thln. Chlorzink empfohlen.

---

[1]) Ber. (1881) 13, 669.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen durch Erhitzen von Paranitrobittermandelöl mit Salzen, welche Anilin und Orthotoluidin mit schwer flüchtigen Säuren z. B. Schwefelsäure bilden und mit einem Kondensationsmittel z. B. Chlorzink.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) in Höchst a. M. liessen sich ein Verfahren zur Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe patentiren.

Inhalt: Nitroleukobasen des Triphenylmethans lassen sich leicht und glatt aus aromatischen Monaminen erhalten: 1. mit Hülfe von *p*-Nitrobenzylidenchlorid, *p*-Nitrobenzylidenbromid und den sich davon ableitenden ätherartigen Verbindungen; 2. mit Hülfe von *p*-Nitrobenzylidenanilid, *p*-Nitrobenzylidentoluid und *p*-Nitrobenzylidenxylid.

Erste Methode. Während die Triphenylmethanbildung bei der Verwendung des Paranitrobenzaldehyds nur bei Gegenwart von Chlorzink und ferner nur unter der Bedingung stattfindet, dass die Basen in Form von Salzen vorhanden sind, geht dieselbe bei Anwendung von Paranitrobenzylidenchlorid u. s. w. ohne Chlorzink und mit den freien Basen vor sich. Zur Erläuterung des Verfahrens werden folgende Beispiele angeführt. a. Darstellung von Nitrodiamidotriphenylmethan. 20 Thle. Paranitrobenzylidenchlorid, gelöst in 30 bis 40 Thln. eines Mittels, wie Ligroïn, Benzol, Alkohol u. s. w., lässt man auf 19 Thle. Anilin einige Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken. Nach dieser Zeit destillirt man das Lösungsmittel ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt von harzigen Bestandtheilen ab und fällt aus dem Filtrat die Nitroleukobase durch Zusatz eines Alkalis. b. Darstellung von dimethylirtem Nitrodiamidotriphenylmethan. Ein Molekül Paranitrobenzylidenchlorid und zwei Moleküle Monomethylanilin werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendigter Reaktion und nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Reaktionsmasse mit Wasser gekocht. Die erhaltene filtrirte Lösung der salzsauren Nitroleukobase wird mit Alkali versetzt, die ausgefällte Nitroleukobase auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Zweite Methode. Wie das Paranitrobenzylidenchlorid können auch das Paranitrobenzylidenanilid, Paranitrobenzylidentoluid, Paranitrobenzylidenxylid zur Darstellung von Nitroleukobasen benutzt werden; in diesem Falle ist nur ein Molekül des Amins (und

[1]) D. R.-P. 23 784 vom 5. Januar 1883 ab.

zwar in Form eines Salzes) auf ein Molekül des Paranitrokörpers erforderlich.

Es werden folgende Beispiele angeführt. a. Ein Gemenge von 23 Thln. Paranitrobenzylidenanilid mit 14,5 Thln. salzsaurem Orthotoluidin, in Alkohol gelöst, wird einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt; dann wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf die Nitroleukobase in der schon oben bei der Darstellung des Nitrodiamidotriphenylmethans angegebenen Weise verarbeitet. b. 24 Thle. Paranitrobenzylidentoluid werden mit 13 Thln. salzsaurem Anilin und 30 bis 40 Thln. Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vollendeter Reaktion wird die Nitroleukobase wie in a. gewonnen.

Zur Charakteristik der aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin, Mono- und Dimethylanilin, Mono- und Diäthylanilin, Methylxylidin, Diphenylamin und Phenylnaphtylamin nach den beschriebenen Methoden dargestellten Nitroleukobasen sei noch bemerkt, dass diese Verbindungen feste Körper von gelber bis gelbbeziehungsweise braunrother Farbe sind, dass sie unter siedendem Wasser zu einer wachsartigen, rothgelben Masse zusammenschmelzen, dass endlich ihre schwefelsauren Salze in Wasser, ihre salzsauren Salze in koncentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Patentansprüche. 1. Darstellung von Nitroleukobasen aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Methylxylidin, Diphenylamin durch Behandlung dieser Basen mit Paranitrobenzylidenchlorid, Paranitrobenzylidenbromid, Paranitrobenzylidendiacetat oder Paranitrobenzylidenglykoläther, z. B. $C_6H_4NO_2.CH(OCH_3)_2$, bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ligroïn, Benzol, Alkohol u. s. w. 2. Darstellung von Nitroleukobasen aus dem Paranitrobenzylidenanilid, Paranitrobenzylidentoluid, Paranitrobenzylidenxylid durch Erhitzen dieser Verbindungen mit den Salzen der unter 1. erwähnten Basen bei Gegenwart eines Lösungsmittels.

Triamidotriphenylmethane.

o-Amido-di-*p*-amidotriphenylmethan: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[2]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$.

Die Base wurde von E. Renouf[1]) durch Reduktion von *o*-Nitro-di-*p*-amidotriphenylmethan mittelst Zinkstaub in salzsaurer Lösung dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten, bei 165° schmelzenden Kryställchen. Wird die alkoholische Lösung in Gegenwart von etwas

[1]) Ber. (1883) 16, 1305.

Essigsäure mit Chloranil behandelt, so tritt nur eine sehr schwache, gelblichbraune Farbenreaktion ein. Durch Erhitzen mit Arsensäure auf 150° wird ein brauner Farbstoff gebildet.

Das salzsaure Salz: $C_{19}H_{19}N_3 . 3HCl$, ist leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, und krystallisirt in farblosen, meist strahlig gruppirten Nadeln. Das Sulfat bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, sehr kleine, farblose, quadratische Tafeln.

m-Amido-di-*p*-amidotriphenylmethan [1]): $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[3]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$, auch Pseudoleukanilin genannt, entsteht bei der Reduktion von *m*-Nitro-di-*p*-amidotriphenylmethan, ist schwer in Ligroïn und Aether, leicht in Alkohol löslich und bildet farblose, bei 150° schmelzende Krystalle. Mit Benzol geht es eine bei 145° schmelzende Verbindung ein. Jodmethyl verwandelt die Base in ein Jodmethylat, welches auch aus *m*-Amidotetramethyl-di-*p*-amidotriphenylmethan mit demselben Reagens erhalten werden kann.

Tri-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{19}H_{19}N_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}.$$

Das α-Triamidotriphenylmethan oder Para-leukanilin bildet sich bei der Reduktion der Para-rosanilinsalze mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelammonium. Es ist nach Diehl [2]) in der Fuchsinschmelze enthalten und kann aus den Mutterlaugen derselben nach dem Ausfällen des Chrysanilins gewonnen werden. Ob es in der Schmelze direkt aus Para-toluidin und Anilin oder erst durch Reduktion des gebildeten Para-rosanilins entsteht, ist unbekannt. O. Fischer und Ph. Greiff [3]) konnten das Para-leukanilin durch Reduktion des aus Para-nitrobenzaldehyd, schwefelsaurem Anilin und Chlorzink erhaltenen Para-nitrodiamidotriphenylmethans mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure darstellen. Nach diesem Verfahren reducirt man so lange, bis Alkali rein weisse Flocken abscheidet. Nach E. und O. Fischer [4]) entsteht es durch Reduktion des bei 206 bis 207° schmelzenden Trinitrotriphenylmethans in Essigsäure mit Zinkstaub. Es wird auch nach O. Fischer aus *p*-Amidobenzaldehyd [5]), salzsaurem Anilin und Chlorzink erhalten.

Die Darstellung des Triamidotriphenylmethans ist in dem D. R.-P. Nr. 16710 von O. Fischer beschrieben. Dieses Patent lautet, wie folgt:

Verfahren zur Herstellung des Triamidotriphenylmethans und seiner Abkömmlinge.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 671. — [2]) Vergl. Graebe, Ber. (1879) **12**, 2241. — [3]) Ibid. (1879) **13**, 669; (1882) **15**, 678. — [4]) Ann. (1878) **194**, 272. — [5]) Ber. (1882) **15**, 100; D. R.-P. Nr. 16710 v. 24. Februar 1881.

Dieses Verfahren bezweckt die technische Herstellung des Triamidotriphenylmethans, sowie seiner Aethyl-, Methyl-, Benzyl- und Phenylabkömmlinge durch Kondensation des Paramidobenzaldehyds und seiner Homologen mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Monaminen. Diese Leukobasen lassen sich durch bekannte Oxydationsmittel in Farbstoffe verwandeln.

Der Paramidobenzaldehyd vereinigt sich als salzsaures Salz mit den aromatischen Aminen bei Gegenwart von Chlorzink zu Leukobasen unter Wasseraustritt.

Den Vorgang erläutert die Gleichung:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}NH_2\\CHO\end{Bmatrix} + 2(C_6H_5.NH_2) = C\begin{Bmatrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\H\end{Bmatrix} + H_2O.$$

(Paramidobenzaldehyd) (Anilin) (Triamidotriphenylmethan) (Paraleukanilin) (Wasser)

Die Darstellung des Paramidobenzaldehyds geschieht durch Reduktion des Paranitrobenzaldehyds mittelst Zinnchlorür und Salzsäure in wässeriger Lösung, oder auch mittelst Zinn, Eisen oder Zink in salzsaurer oder essigsaurer, alkoholischer Lösung. Die Darstellung und weitere Verarbeitung des Paramidobenzaldehyds wird durch folgendes Beispiel erläutert: 10 Thle. Paranitrobenzaldehyd werden in 50 Thln. Alkohol gelöst, und 50 Thle. Salzsäure zugesetzt. In diese Lösung werden nach und nach 12 Thle. Zinkpulver eingetragen; die Masse wird so lange schwach erwärmt, bis das Zink gelöst ist. Dann wird der Alkohol abdestillirt und die Masse auf dem Wasserbade eingedickt.

Die Kondensation, z. B. mit Anilin, geschieht wie folgt: Die wie beschrieben erhaltene Reaktionsmasse wird mit 17 Thln. salzsaurem Anilin und 10 Thln. festem Chlorzink auf 120 bis 140° erhitzt. Aus der so erhaltenen Schmelze wird das Leukanilin in bekannter Weise isolirt und in der durch P. R. Nr. 11412 veröffentlichten Weise mit Chloranil oder durch andere Oxydationsmittel, wie Manganhyperoxyd oder Bleisuperoxyd, zu Rosanilin oxydirt.

Bei der Kondensation kann statt des salzsauren Anilins auch das schwefelsaure Salz angewendet werden. Ersetzt man das Anilin durch Orthotoluidin oder Xylidin, oder verwendet Mischungen der genannten Amide, so erhält man die Homologen des Leukanilins. Ersetzt man das Anilin durch mono- oder dimethylirtes Anilin, so erhält man die Leukobasen des Methylvioletts.

Als technisch werthvoll sind folgende Kombinationen erkannt:

1. Kombinationen des Paramidobenzaldehyds mit Anilin, Orthotoluidin oder Xylidin erzeugen Leukobasen, die sich zu rothen Farben oder Fuchsinen oxydiren lassen.

2. Kombinationen des Paramidobenzaldehyds mit Mono- und Dimethylanilin, sowie mit Mono- und Diäthylanilin erzeugen Leukobasen, die oxydirt violette bis blauviolette Farbstoffe geben.

3. Kombinationen des Paramidobenzaldehyds mit Benzylmethyl- oder Benzyläthylanilin geben Leukobasen, die bei der Oxydation blauviolette Farbstoffe erzeugen.

4. Kombinationen des Paramidobenzaldehyds mit Diphenylamin und Orthoditolylamin geben Leukobasen, die bei der Oxydation blaue Farbstoffe liefern.

5. Kombinationen des Paramidobenzaldehyds mit Methyldiphenylamin, Methyltolylphenylamin, Methylditolylamin, Aethyldiphenylamin, Aethyltolylphenylamin und Aethylditolylamin erzeugen ebenfalls Leukobasen, welche sich zu blauen Farbstoffen oxydiren lassen.

Die angegebenen Verhältnisse können in gewissen Grenzen variirt werden; die Reinigungsmethode kann ebenfalls in geeigneter Weise modificirt werden.

Patentanspruch: Darstellung von Leukobasen der Rosanilinreihe (Derivaten des Triamidotriphenylmethans) durch Kondensation primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Monamine mit Paramidobenzaldehyd.

Das Triamidotriphenylmethan ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in grossen Blättern, die bei 148° schmelzen und sich an der Luft rosa färben. Beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur zersetzt sich die Base unter Ausstossung eines rothen Rauches. Sehr schön krystallisirt es aus Benzol in farblosen, grossen Blättern. Mit Chloranil oder Arsensäure kann es zu Para-rosanilin oxydirt werden. Salpetrige Säure führt es in eine nicht näher untersuchte Tridiazoverbindung über, welche mit Alkohol gekocht Triphenylmethan liefert. Durch Erhitzen mit Jodmethyl wird es schliesslich in neunfach methylirtes Triamidotriphenylmethan verwandelt. Die Acetylverbindung[1]) schmilzt bei 177°, die Benzoylverbindung bei 149°. Wird die erstere in einer Lösung von Eisessig mit Chromsäure oxydirt und die dabei entstandene röthliche, amorphe Verbindung mit Salzsäure gekocht, so entsteht *p*-Rosanilin.

Salze. Das Para-leukanilin ist eine dreisäurige Base. Das Nitrat ist leicht in Wasser, schwer in Salpetersäure löslich und bildet farblose Blättchen. Das Chlorhydrat: $C_{19}H_{19}N_3 . 3\,HCl$, ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure, Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt aus verdünnter heisser Salzsäure mit $1\,H_2O$ in kurzen, ziemlich dicken, hell glänzenden Prismen. Es verliert beim Erhitzen auf 110 bis 115° selbst im Wasserstoffstrome etwas Salzsäure, bei 120 bis 125° tritt schon allmälig Fuchsinbildung ein. — Das Sulfat und das Oxalat sind leicht in Wasser, schwer in Alkohol oder Aether löslich.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 1302.

Amidoverbindungen der Homologen des Triphenylmethans.

Tri-*p*-amido-*m*-tolyldiphenylmethan: $CH\begin{cases}[1]C_6H_3 \begin{cases}[3]CH_3\\[4]NH_2\end{cases}\\ [1]C_6H_4\ [4]NH_2\\ [1]C_6H_4\ [4]NH_2\end{cases}$.

Diese, auch Leukanilin genannte Base wird beim Behandeln von Rosanilin mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure, Schwefelammonium etc.) erhalten.

Darstellung. Das Leukanilin wird am einfachsten durch Reduktion einer wässerigen, mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuerten Lösung von Fuchsin mit Zinkstaub und Ausfällen der Base mit essigsaurem Natron dargestellt. Nach A. W. Hofmann [1]) verwendet man zur Reduktion koncentrirtes Schwefelammonium und erhitzt das salzsaure Rosanilin damit 5 bis 6 Stunden in einem geschlossenen Gefäss auf 100°. Die dabei entstehende spröde Masse wird zunächst mit Wasser gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit koncentrirter Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Leukanilin sich in Krystallen ausscheidet. Man löst von Neuem in verdünnter Salzsäure, fällt mit koncentrirter Säure und krystallisirt schliesslich das salzsaure Leukanilin aus verdünnter Salzsäure um. Durch Zusatz von Ammoniak wird die freie Base in Gestalt eines weissen, an der Luft sich schwach röthenden Pulvers abgeschieden.

Das Leukanilin ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Beim Erkalten der kochenden wässerigen Lösung wird es in kleinen Krystallen erhalten, welche bei 100° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Salpetrige Säure führt es in eine Tridiazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol in das bei 59,5° schmelzende Tolyldiphenylmethan übergeht. Von Oxydationsmitteln (Arsensäure,

---

[1]) J. pr. Ch. (1862) 87, 230. — Der Verfasser verdankt Herrn A. W. Hofmann die Mittheilung einiger der bisher noch nicht veröffentlichten Originalanalysen, auf Grund deren die Formel des Leukanilins festgestellt wurde. 1. 0,216 g Leukanilin im luftleeren Raume getrocknet und dann bei 100° geschmolzen, gaben 0,6225 CO_2 und 0,1363 Wasser. 2. 0,2575 g Substanz gaben bei 100° getrocknet und mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt 0,7485 CO_2 und 0,1622 H_2O. 3. 0,5057 g Substanz im luftleeren Raume getrocknet, gaben 61,2 ccm N bei 777,7 mm Ba. und 12,5°.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C_{20}	= 79,21	78,60	79,28	—
H_{21}	= 6,93	7,01	6,79	—
N_3	= 13,86	—	—	14,68

Chloranil) wird es in Rosanilin verwandelt. Essigsäureanhydrid verwandelt die Base in das bei 168° schmelzende Triacetylleukanilin[1]), welches bei der Oxydation in Eisessig mit Kaliumdichromat in Tetraacetylrosanilin übergeht.

Salze[2]). Das Leukanilin ist eine dreisäurige Base, welche mit Säuren meist gut krystallisirende Salze bildet. Das salzsaure Salz: $C_{20}H_{21}N_3 . 3\,HCl + H_2O$, krystallisirt in weissen, rechteckigen Blättchen, welche ihr Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur, selbst im leeren Raume, nicht verlieren. Jedoch kann das Wasser durch Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrome ausgetrieben werden. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Das Platindoppelsalz: $(C_{20}H_{21}N_3 . 3\,HCl)_2 . 3\,PtCl_4 + 2\,H_2O$, bildet sich beim Versetzen einer mässig concentrirten, gelinde erwärmten Lösung des salzsauren Leukanilins mit Platinchlorid und scheidet sich beim Erkalten in schönen, orangegelben Prismen ab, welche gewöhnlich zu dreieckigen Sternen vereinigt sind. Es ist schwer in kaltem Wasser löslich; durch siedendes Wasser wird es zersetzt. Bei 100° hält es 2 Mol. H_2O zurück, welche bei höherer Temperatur ausgetrieben werden können. — Das Nitrat: $C_{20}H_{21}N_3 . 3\,HNO_3 + H_2O$, bildet weisse, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. In verdünnter Salpetersäure ist es schwer löslich.

Zwei isomere Diamidoditolylmethane erhielt C. Ullmann[3]) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit *o*-Toluidin und salzsaurem Toluidin, resp. *p*-Toluidin und salzsaurem *p*-Toluidin. Die auf letztere Weise dargestellte Base schmilzt bei 185°.

Di-*o*-leukanilin: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4\ [4]NH_2\\ [1]C_6H_3\ \begin{cases}[4]NH_2\\ [3]CH_3\end{cases}\\ [1]C_6H_3\ \begin{cases}[3]CH_3\\ [4]NH_2\end{cases}\end{cases}$,

entsteht nach O. Fischer[4]) durch Reduktion des aus *p*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Toluidinsalz erhaltenen Kondensationsproduktes. Letzteres bildet sich sehr leicht und krystallisirt aus Benzol oder Toluol in kleinen gelben Krystallen. Das daraus dargestellte Triamin ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen, kurzen Prismen, die sich an der Luft rasch rosa färben.

Amidodiphenyle.

o-Amidodiphenyl[5]): $C_6H_4\begin{cases}[1]C_6H_5\\ [2]NH_2\end{cases}$, bildet sich bei der Reduktion von *o*-Nitrodiphenyl mit Zinn und Eisessig. Es schmilzt bei 44 bis 45°.

---

[1]) Renouf, Ber. (1883) **16**, 1303. — [2]) J. pr. Ch. (1862) **87**, 231 und Privatmittheilungen von Herrn A. W. Hofmann. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2094. — [4]) Ber. (1882) **15**, 679. — [5]) Ber. (1875) **8**, 872; Ann. (1881) **209**, 351.

p-Amidodiphenyl, Xenylamin[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]C_6H_5\\[4]NH_2\end{cases}$,

wird durch Reduktion des *p*-Nitrodiphenyls erhalten. Nach A. W. Hofmann[2]) fand es sich früher in den hochsiedenden Antheilen des Anilinöls. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 48 bis 49°. Sein Siedepunkt liegt bei 322°. Die Acetylverbindung schmilzt bei 167°.

Das schwefelsaure Salz: $(C_{12}H_{11}N)_2H_2SO_4$, krystallisirt in Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Das oxalsaure Salz: $(C_{12}H_{11}N)_2C_2H_2O_4$, bildet Nadeln.

o-Nitro-*p*-amidodiphenyl, Isoamidonitrodiphenyl[3]: $\begin{matrix}C_6H_4[2]NO_2\\|\,[1]\\C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}$, entsteht bei dem Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium und bildet kurze, rothe, bei 97 bis 98° schmelzende Krystalle. Mit Säuren liefert es gut krystallisirende Salze. Wird die Amidogruppe durch Brom ersetzt, so entsteht das bei 65° schmelzende Bromnitrodiphenyl. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Diphenylin.

p-Nitro-*p*-amidodiphenyl[4]): $\begin{matrix}C_6H_4[4]NO_2\\|\,[1]\\C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}$, bildet sich bei der Reduktion von Di-*p*-nitrodiphenyl mit Schwefelammoninm und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen, bei 198° schmelzenden Krystallen. Chromsäure in Eisessig verwandelt es in *p*-Nitrobenzoësäure. Zinn und Salzsäure führen es in Benzidin über. Beim Ersetzen der Amidogruppe durch Brom entsteht das bei 173° schmelzende *p*-Brom-*p*-nitrodiphenyl.

o-Amido-*p*-amidodiphenyl, Diphenylin: $\begin{matrix}C_6H_4[2]NH_2\\|\,[1]\\C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}$

Das Diphenylin entsteht bei der Reduktion von Isoamidonitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure, ferner neben Benzidin bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzol oder neben Anilin und Benzidin beim Behandeln von Azobenzol mit Zinn und Salzsäure. Die Base schmilzt bei 45° und destillirt bei 363°. Zum Unterschiede von Benzidin liefert sie mit Schwefelsäure ein in Wasser leicht lösliches Salz: $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$, welches in grossen, wasserhellen Prismen krystallisirt; wird dasselbe vorsichtig mit Alkali versetzt, so scheidet sich ein in Wasser ziemlich leicht, in Säuren sehr leicht lösliches basisches Salz: $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$, ab. Das salzsaure Diphenylin liefert mit Platinchlorid kein Doppelsalz. Salpetrige Säure verwandelt das Diphenylin in *d*-Diphenol. Durch Essigsäureanhydrid wird es in das bei 202° schmelzende Diacetylderivat: $C_{12}H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$, übergeführt. Die Konstitution des Diphenylins ergiebt sich aus seinen Beziehungen zu dem *o*-Nitro-*p*-bromdiphenyl, welches einerseits aus *p*-Bromdiphenyl entsteht und bei der Oxydation in *p*-Brombenzoësäure übergeht, andererseits aus Isodinitrodiphenyl darstellbar ist; letzteres wird aber beim Nitriren von *o*-Nitrodiphenyl gebildet.

---

[1]) Ann. (1874) **174**, 212; (1881) **209**, 342; Ber. (1874) **7**, 170. — [2]) Jahresb. f. 1862, 344. — [3]) Ann. (1874) **174**, 225. — [4]) Ann. (1862) **124**, 278; (1874) **174**, 222.

Benzidin, Di-*p*-amidodiphenyl: $\begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ | \ [1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}$.

Das Benzidin wurde im Jahre 1845 von Zinin[1]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Azobenzol und Schwefelwasserstoff erhaltene Reaktionsprodukt [Hydrazobenzol[2])] zuerst dargestellt und genau untersucht. Fittig zeigte, dass es ein Diamidodiphenyl ist. Letzteres wurde von Griess bestätigt. G. Schultz[3]) bewies, dass in der Base die beiden Amidogruppen die Parastellung zu der Verbindungsstelle der Benzolreste einnehmen.

Dieser Beweis wurde in folgender Art geführt. Das bei 198° schmelzende Nitroamidodiphenyl, welches bei der Reduktion in Benzidin übergeht, liefert bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein Bromnitrodiphenyl, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure *p*-Brombenzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure erzeugt werden kann. Daher nehmen in diesem Bromnitrodiphenyl sowohl das Bromatom, als auch die Nitrogruppe die Parastellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste ein. Hieraus folgt, dass sowohl das bei 198° schmelzende Nitroamidodiphenyl, als auch das Benzidin der Diparareihe des Diphenyls angehören.

Das Benzidin bildet sich bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol, bei der Reduktion des Nitroamidodiphenyls (Schmelzp. 198°) und des Dinitrodiphenyls (Schmelzp. 233°) mit Zinn und Salzsäure und bei der Destillation der aus *m*-Nitrobenzoësäure und aus *o*-Nitrobenzoësäure[4]) gewonnenen Diamidodiphenylkarbonsäuren mit Kalk.

Darstellung. a. 10 Thle. Azobenzol werden in Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 3½ Thln. Zinn in koncentrirter Salzsäure behandelt und eine Zeit lang erwärmt. Das Azobenzol geht sofort in die salzsauren Salze des Benzidins, Diphenylins und Anilins über. Nach beendigter Reaktion wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Hierbei scheidet sich das in Wasser sehr schwer lösliche schwefelsaure Benzidin ab und wird durch Filtration erhalten. Das Salz wird mit Wasser und Salzsäure — zum Entfernen der Zinnverbindungen — ausgewaschen, mit Ammoniak zerlegt, und die Base durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Benzidins erhaltene Lösung enthält neben etwas Benzidinsulfat die schwefelsauren Salze des Diphenylins und Anilins. Durch Eindampfen und Filtriren lässt sich der grösste Theil des Benzidins entfernen. Die dabei erhaltene Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand fraktionirt und lässt sich dabei leicht in Anilin und das bei 363°

---

[1]) J. pr. Ch. (1845) **36**, 93. — [2]) A. W. Hofmann, Jahresb. f. 1863, 424. — [3]) Ann. (1874) **174**, 227. — [4]) Privatmittheilung von Herrn P. Griess.

siedende Diphenylin zerlegen. b. Hydrazobenzol wird mit Salzsäure erwärmt, und die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure versetzt. Dabei scheidet sich Benzidinsulfat ab, während das schwefelsaure Diphenylin in Lösung bleibt.

Das Benzidin ist wenig (in ca. 2000 Thln. bei 25°) in kaltem, leichter (in 91 Thln. bei 100°) in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen, glänzenden, bei 122° schmelzenden Blättern, die in reinem Zustande farblos sind. Gewöhnlich besitzt es aber eine graue oder röthliche Farbe. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung über 360°. Seine wässerige Lösung liefert mit rothem Blutlaugensalz einen blauen, in Säuren löslichen Körper. Chlorwasser oder Chlorkalk[1]) verwandeln das Benzidin in einen rothen Körper. Salpetrige Säure liefert eine Diazo- (Tetrazo-)verbindung, welche beim Kochen mit Wasser γ-Diphenol, mit Alkohol Diphenyl liefert. Bei Ersatz der Amidogruppen durch Brom entsteht das bei 164° schmelzende Dibromdiphenyl. Von seinen Salzen zeichnet sich das Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Pulver. Beim Kochen mit Eisessig wird das Benzidin in ein Monoacetylderivat (Schmelzp. 199°) und ein Diacetylderivat (Schmelzp. 317°) umgewandelt. Koncentrirte Schwefelsäure liefert mit Benzidin je nach Koncentration und Temperatur Benzidinsulfon, dessen Sulfosäuren oder Benzidinsulfosäuren.

Anwendung. Das Benzidin dient zur Darstellung einiger Azofarbstoffe (Kongo, Chrysamin) und des Palatinorange.

Ein drittes Diamidodiphenyl, Isobenzidin genannt, entsteht nach A. Bernthsen[2]) neben Karbazol und anderen Produkten beim Durchleiten von Anilindampf durch glühende Röhren. Es schmilzt bei 125°, krystallisirt wie das Benzidin in Blättchen und bildet ein schwer lösliches Sulfat. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich anders als Benzidin.

Amidoditolyle[3]).

Die Hydrazotoluole verhalten sich gegen Säuren ganz analog dem Hydrazobenzol und gehen durch molekulare Umlagerung in isomere Basen über, welche als Diamidoverbindungen der Ditolyle zu betrachten sind. Von diesen, als Tolidine bezeichneten, Basen sind bisher vier Isomere näher studirt worden.

---

[1]) Ann. (1874) **174**, 226; Ber. (1881) **14**, 82; vergl. auch Ber. (1884) **17**, Ref. 287. — [2]) Ber. (1886) **19**, 421. — [3]) Melms, Ber. (1870) **3**, 554; Petriew, Ber. (1873) **6**, 557; Goldschmidt, Ber. (1878) **11**, 1626; G. Schultz, Ber. (1884) **17**, 467.

o-Tolidin: $C_{14}H_{16}N_2$,

entsteht durch molekulare Umlagerung des *o*-Hydrazotoluols und krystallisirt in glänzenden, bei 128° schmelzenden Blättchen. Da es bei der Behandlung mit salpetriger Säure in ein Ditolyl übergeht, welches sich zu Isophtalsäure oxydiren lässt, so besitzt es eine dem Benzidin ganz analoge Konstitution.

m-Tolidin: $C_{14}H_{16}N_2$,

wurde aus *m*-Hydrazotoluol mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

p-Tolidin: $C_{14}H_{16}N_2$,

bildet sich nach G. Schultz am reichlichsten, wenn man ein Gemenge von *p*-Azotoluol, Alkohol, Zinnchlorür und etwas Schwefelsäure längere Zeit stehen lässt; es schmilzt bei 103°.

o-m-Tolidin: $C_{14}H_{16}N_2$,

wird aus *o-m*-Azotoluol dargestellt; es ist bisher in krystallinischer Form noch nicht erhalten worden.

Amidoverbindungen des Naphtalins.

α-Naphtylamin[1]: $C_{10}H_7.NH_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2) = CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ [2]CH \quad\quad = CH\end{cases}$.

Mol.-Gew. 143; Zusammens. 83,91 Proc. C, 7,55 Proc. H und 8,54 Proc. N.

Das α-Naphtylamin wird bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin erhalten. Als Reduktionsmittel wurden Schwefelammonium (Zinin), Eisen und Essigsäure (Béchamp), Zinn und Salzsäure (Roussin), Zink und Salzsäure (Böttcher) angewendet. Im Grossen benutzt man Eisen und Salzsäure. Das Naphtylamin entsteht auch bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Amidoazonaphtalin neben Diamidonaphtalin. Kleine Mengen bilden sich neben viel Acet-α-naphtalid durch Erhitzen von α-Naphtol mit Acetamid.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. 14612 vom 22. Febr. 1880) kann das Naphtylamin auch durch Erhitzen von α-Naphtol mit Ammoniak resp. Salmiak und Alkalien erhalten werden. Nach Benz[2]) entsteht es durch Erhitzen

[1]) Zinin, Ann. (1842) **44**, 283; Béchamp, ibid. (1854) **92**, 401; Roussin, Jahresb. 1861, 643; R. Böttger, Dingl. **197**, 458; Calm, Ber. (1882) **15**, 615. — [2]) Ber. (1883) **16**, 14.

von α-Naphtol mit Chlorcalciumammoniak auf 240 bis 270° in reichlicher Menge; bei Anwendung von 1 Thl. α-Naphtol und 4 Thln. wasserhaltigen Chlorcalciums und Erhitzen auf 270° während acht Stunden bildeten sich 74 Proc. von dem α-Naphtol. Daneben entstehen kleine Mengen von α-Dinaphtylamin. Wendet man an Stelle von Chlorcalciumammoniak Chlorzinkammoniak an, so entsteht ebenfalls α-Naphtylamin, daneben aber bilden sich sehr beträchtliche Mengen von α-Dinaphtylamin.

Darstellung. Man erhitzt gleiche Theile Nitronaphtalin und Wasser auf etwa 80°, giebt unter Umrühren das gleiche Gewicht gemahlene Eisenspähne hinzu und leitet die Reduktion durch geringe Mengen von Salzsäure ein. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird hierauf mit Kalk versetzt und über freiem Feuer abdestillirt. Das übergegangene Naphtylamin wird aus eisernen Cylindern rektificirt.

Das α-Naphtylamin ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet feine, flache, bei 50° schmelzende Blättchen oder flache Nadeln. Es siedet bei 300°. Besonders schön wird es nach Ballo[1]) beim Umkrystallisiren aus Anilin erhalten. Das technische Produkt besitzt eine weisse, graue oder braune Farbe und enthält gewöhnlich etwas Naphtalin oder Wasser. Es zeigt keine alkalische Reaktion. Mit Säuren bildet es Salze, welche meist gut krystallisiren. Sein Geruch ist unangenehm. (Unterschied von dem geruchlosen β-Naphtylamin.) Gelinde oxydirende Mittel, wie z. B. Eisenchlorid, bewirken in den Lösungen der Salze des α-Naphtylamins einen blauen Niederschlag von Naphtameïn. (Unterschied von β-Naphtylamin.) Chromsäure oxydirt das α-Naphtylamin zu Naphtochinon, Phtalsäure und einem braunen, unlöslichen Körper[2]). Lässt man wenig salpetrigsäurehaltigen Alkohol auf eine Lösung von α-Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig einwirken, so entsteht eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure in eine rothe (bei einer grösseren Menge Base violett) übergeht. [Unterschied von β-Naphtylamin[3]).] Salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze erzeugen in nicht zu saurer Lösung der Salze Amidoazonaphtalin (brauner Niederschlag), in saurer α-Diazonaphtalin. α-Naphtylamin zersetzt sich beim Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° in geringer Menge in Ammoniak und α-Dinaphtylamin.

Salze. Das α-Naphtylamin ist eine Base, welche mit Säuren meist schwer lösliche, gut krystallisirbare Salze liefert. Aus den letzteren wird es durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Das salzsaure Salz:

---

[1]) Ber. (1870) 3, 289. — [2]) Reverdin und Nölting, ibid. (1879) 12, 2306. — [3]) Liebermann, Ann. (1876) 183, 265; Schiff, ibid. (1864) 129, 256.

$C_{10}H_7 . NH_2 . HCl$, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen Nadeln oder in glänzenden Schuppen. Aus nicht zu verdünnten Lösungen wird es durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Es sublimirt bei 200°. Das schwefelsaure Salz: $(C_{10}H_7 . NH_2)_2 . H_2SO_4$, ist schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in weissen, silberglänzenden Schuppen. Das neutrale oxalsaure Salz: $(C_{10}H_7 . NH_2)_2 . H_2C_2O_4$, bildet schmale, glänzende Blättchen, das saure oxalsaure Salz: $C_{10}H_7 . NH_2 . H_2C_2O_4$, krystallisirt in weissen Warzen.

Handelsprodukt, Prüfung und Anwendung. Das technische α-Naphtylamin bildet weisse, graue oder bräunlich gefärbte Krystallkuchen. Es muss den richtigen Schmelzpunkt haben und sich möglichst vollständig in Säuren auflösen. Naphtalin bleibt beim Auflösen in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zurück und kann durch Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf oder Extraktion mit Aether isolirt und bestimmt werden.

Es wird zur Darstellung von Azofarbstoffen, Dinitronaphtol und Magdalaroth angewendet.

Acet-α-naphtalid [1]): $C_{10}H_7 . NH . C_2H_3O$,

wird bei mehrtägigem Kochen von 400 g α-Naphtylamin mit 500 g Eisessig erhalten und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es ist ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 160° schmelzen. Salpetersäure (1 Thl.) führt Acet-α-naphtalid (3 Thle.) in essigsaurer Lösung in α- und β-Nitroacet-α-naphtalid über, von denen das erstere bei 171° schmilzt und beim Kochen mit Kali zuerst α-Nitro-α-naphtylamin (Schmelzp. 191°), dann α-Nitro-α-naphtol (Schmelzp. 164°) liefert. Die isomere Verbindung geht zuerst in β-Nitro-α-naphtylamin (Schmelzp. 158°), dann in β-Nitro-α-naphtol (Schmelzp. 128°) über.

Benz-α-naphtalid [2]): $C_{10}H_7 . NH . CO . C_6H_5$,

entsteht aus α-Naphtylamin und Benzoylchlorid und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Wird es in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure behandelt, so entsteht ein Gemenge von α-Nitrobenz-α-naphtalid (Schmelzp. 224°) und β-Nitrobenz-α-naphtalid (Schmelzp. 174,5°), von denen das erstere in Alkohol schwer, die β-Verbindung leicht löslich ist.

β-Naphtylamin: $C_{10}H_7 . NH_2 = C_6H_4 \begin{cases} [1]CH = C(NH_2) \\ \quad\quad\quad\quad | \\ [2]CH = CH \end{cases}$.

Das β-Naphtylamin wurde zuerst von Liebermann und Scheiding [3]) durch Behandeln von α-Brom-β-nitronaphtalin (Schmelzp.

[1]) Liebermann, Ann. (1876) **183**, 229; Andreoni und Biedermann, Ber. (1873) **6**, 342; Calm, ibid. (1882) **15**, 615; Lellmann, Ber. (1884) **17**, 109. — [2]) Church, Chem. News **8**, 324; Ebell, Ann. (1881) **208**, 324; Worms, Ber. (1882) **15**, 1814. — [3]) Ann. (1876) **183**, 264.

132°) aus Nitrobromacet-α-naphtalid (Schmelzp. 232°) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die Base entsteht nach einem Patent[1]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. 14612 vom 22. Febr. 1880), einfacher beim Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak (vergl. S. 281), nach Merz und Weith mit Chlorzinkammoniak[2]). Sie kann nach Benz[3]) reichlicher (bis zu 80 Proc. vom Gewicht des β-Naphtols) durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorcalcium-Ammoniak erhalten werden. Erhitzt man β-Naphtol mit überschüssigem essigsaurem Ammoniak und Eisessig, so entsteht viel Acet-β-naphtalid. Gleichzeitig bildet sich bei allen diesen Reaktionen β-Dinaphtylamin. Die beiden Basen sind durch Salzsäure zu trennen, da das β-Naphtylamin ein leicht lösliches Chlorhydrat bildet, während das β-Dinaphtylamin ungelöst bleibt. Letzteres entsteht nach den ausführlichen Untersuchungen[4]) von Benz besonders (bis zu 80 Proc. von dem β-Naphtol) bei der Anwendung von Chlorzinkammoniak. Das β-Naphtylamin bildet sich auch durch Reduktion des β-Nitronaphtalins.

Darstellung. a. 1 Thl. β-Naphtol wird mit 4 Thln. Chlorcalciumammoniak (aus wasserhaltigem Chlorcalcium s. S. 281) zuerst zwei Stunden auf 230 bis 250° und dann sechs Stunden auf 270 bis 280° erhitzt. Das unveränderte Naphtol wird mit Natronlauge entzogen und das gebildete β-Naphtylamin durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure von dem gleichzeitig entstandenen β-Dinaphtylamin befreit. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. von dem angewandten β-Naphtol. Von β-Dinaphtylamin werden 12 bis 13 Proc. gebildet.

b. Zur Darstellung von β-Naphtylamin aus β-Naphtol nach R.-P. 14612 dienen drei mit einander gasdicht verbundene eiserne Autoklaven. In dem ersten Kessel befindet sich die berechnete Menge starker Ammoniakflüssigkeit. Das aus derselben durch Erhitzen ausgetriebene Ammoniak wird in dem zweiten Druckgefäss durch Aetzkalk getrocknet und tritt zu dem im dritten Autoklaven befindlichen auf 150 bis 160° erhitzten β-Naphtol. Die Umwandlung erfolgt langsam und giebt sich durch die allmälige Abnahme des Druckes zu erkennen. Nach 60- bis 70stündigem Erhitzen ist etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt; man unterbricht hier zweckmässig die Operation, entfernt das unangegriffene β-Naphtol durch Behandlung mit Natronlauge und entzieht dem ungelösten Rückstande das β-Naphtylamin durch verdünnte Salzsäure. Ungelöst bleibt β-Dinaphtylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerer Dauer der Operation zunimmt. c. Einfacher ist nach demselben Patent folgendes Verfahren: 10 kg β-Naphtol, 4 kg Aetznatron und 4 kg Salmiak werden sorgfältig gemischt und in einem Autoklaven 60 bis 70 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt.

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1589. — [2]) Merz und Weith, Ber. (1880) **13**, 1300; (1881) **14**, 2343. — [3]) Ber. (1883) **16**, 9. — [4]) Vergl. besonders die Ber. (1883) **16**, 12 gegebene Tabelle über die Ausbeute von β-Naphtylamin und β-Dinaphtylamin unter verschiedenen Umständen, nämlich verschiedener Temperatur und verschiedener Dauer der Reaktion.

d. Nach einer Patentanmeldung von Oehler in Offenbach [1]) werden 10 Thle. β-Naphtolnatrium mit 4 Thln. Salmiak in einem Autoklaven 24 Stunden auf ca. 200° erhitzt. Das unangegriffene β-Naphtol wird mit Natronlauge aus der erkalteten und gepulverten Schmelze entfernt, das β-Naphtylamin mit Salzsäure ausgezogen und aus der Lösung mit Natronlauge ausgefällt.

Das β-Naphtylamin ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt daraus in weissen, glänzenden, geruchlosen Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Es siedet bei 294°. Mit Wasserdampf ist die Base ziemlich flüchtig. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Sie bräunt sich nicht an der Luft. Beim Kochen mit Ameisensäure von 1,2 specif. Gew. geht es in das bei 129° schmelzende Formyl-β-naphtalid: $C_{10}H_7.NH.COH$, über. Mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk oder salpetrigsäurehaltigem Alkohol liefert sie keine charakteristischen Reaktionen (Unterschied von α-Naphtylamin). Salpetrige Säure liefert in saurer Lösung β-Diazonaphtalin. β-Naphtylamin zersetzt sich beim Erhitzen auf 280 bis 300° oder leichter mit Chlorcalcium und noch mehr mit Chlorzink theilweise in Ammoniak und β-Dinaphtylamin (Benz).

Salze. Das salzsaure β-Naphtylamin: $C_{10}H_7.NH_2.HCl$, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in Blättchen. Das Nitrat: $C_{10}H_7.NH_2.HNO_3$, und das Sulfat: $(C_{10}H_7.NH_2)_2.H_2SO_4$, bilden in Wasser schwer lösliche Blättchen. Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich in Wasser als die entsprechende α-Verbindung. Das in Alkohol lösliche Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln, welche bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

Anwendung und Prüfung. Das technisch dargestellte β-Naphtylamin dient zur Bereituug von rothen Azofarbstoffen. Es muss sich in verdünnter Salzsäure ziemlich vollständig lösen (als Rückstand bleiben β-Naphtol und β-Dinaphtylamin) und den richtigen Schmelzpunkt besitzen.

Acet-β-naphtalid [2]): $C_{10}H_7.NH.C_2H_3O$,

wird am besten durch Kochen von β-Naphtylamin mit 1¼ bis 1½ Thln. Eisessig dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 132° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85 Proc. von dem angewendeten β-Naphtylamin. Als Nebenprodukt entsteht β-Dinaphtylamin. Salpetersäure verwandelt das Acetyl-β-naphtylamin in das bei 123,5° schmelzende Nitroacetyl-β-naphtylamin, welches in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in

[1]) P. A. 14 978 vergl. Patentblatt 1880 Nr. 24 und 1881 Nr. 2. Das am 10. Juni 1880 ausgelegte Patent wurde mit Rücksicht auf das früher angemeldete Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik versagt. — [2]) Ber. (1881) **14**, 58.

Aether und Ligroïn schwer löslich ist. Wird dasselbe mit Natronlauge gekocht, so entsteht α-Nitro-β-naphtol.

Benz-β-naphtalid: $C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_5$,

krystallisirt (am besten aus Benzol oder Eisessig) in farblosen Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Diamidonaphtaline: $C_{10}H_6(NH_2)_2$.

A-Naphtylendiamin[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2) = CH\\ [2]C(NH_2) = CH\end{cases}$,

wird erhalten, wenn man α-Nitroacet-α-naphtalid mit Zinn und Salzsäure reducirt und das dabei erhaltene Amidoacetnaphtalid: $C_{10}H_6(NH_2)NH.C_2H_3O$, mit verdünnter Natronlauge kocht. Es entsteht auch bei der Reduktion von Amidoazonaphtalin und solcher Azokörper, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtylamin erhalten werden können, mit Zinn und Salzsäure neben α-Naphtylamin und Pyridin: C_5H_5N. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Chloroform löslich und schmilzt bei 120°. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid liefert es α-Naphtochinon.

Das salzsaure Salz: $C_{10}H_6(NH_2)_2.2HCl$, krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen.

B-Naphtylendiamin: $\begin{array}{l}CH = C(NH_2) - C - C(NH_2) = CH\\ \quad\|\\ CH = \quad CH \quad - C - \quad CH = CH\end{array}$,

bildet sich nach Aguiar[2]) bei der Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf *B*-Dinitronaphtalin. Es ist leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 66,5°. Nach Ladenburg[3]) ist es eine Orthoverbindung, weil das salzsaure Salz mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt Salzsäure entwickelt.

Γ-Naphtylendiamin[4]): $\begin{array}{l}CH = \quad CH \quad - C - C(NH_2) = CH\\ \quad\|\\ CH = C(NH_2) - C - \quad CH \quad = CH\end{array}$,

entsteht bei der Reduktion von *A*-Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure oder Jodphosphor und Wasser. Es ist wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in Prismen, die bei 189,5° schmelzen. Mit Chromsäure giebt es kein Chinon; das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure.

Δ-Naphtylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2) = C(NH_2)\\ [2]CH \quad\quad = CH\end{cases}$,

bildet sich nach Griess[5]), wenn man den aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtylamin erhaltenen Azokörper reducirt. Lawson[6]) erhielt es auf die-

---

[1]) Liebermann und Dittler, Ann. (1876) **183**, 238; Perkin, ibid. (1866) **137**, 361; Griess, Ber. (1882) **15**, 2192. — [2]) Ber. (1874) **7**, 309. — [3]) Ibid. (1878) **11**, 1651. — [4]) Zinin, Ann. (1844) **52**, 361; (1853) **85**, 329; Hollemann, Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 556; Aguiar, Ber. (1874) **7**, 306; C. Liebermann, Ann. (1876) **183**, 241. — [5]) Ber. (1882) **15**, 2193. — [6]) Ber. (1885) **18**, 800, 2423.

selbe Weise aus anderen Azokörpern, welche aus Diazoverbindungen und β-Naphtylamin entstehen. Es ist schwer in heissem Wasser, leicht in Aether, Alkohol oder Chloroform löslich und krystallisirt in Blättchen, die bei 96° schmelzen. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung, welche in weissen Nadeln krystallisirt, liegt bei 234°. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich und krystallisirt in Prismen.

Naphtidin: $\begin{matrix} C_{10}H_6 . NH_2 \\ | \\ C_{10}H_6 . NH_2 \end{matrix}$, wurde von Nietzki und Goll[1]) durch Erwärmen von Hydrazonaphtalin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade bei 70 bis 80° oder besser durch Reduktion von Azonaphtalin mit Zinnchlorür dargestellt, und krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 198° schmelzenden Täfelchen. Neben dem Naphtidin entsteht das isomere, bei 273° schmelzende Dinaphtylin.

[1]) Ber. (1885) **18**, 3252.

Zwölftes Kapitel.

Sekundäre Basen. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der sekundären Basen. — Specielle Beschreibung von sekundären Basen.

II. Sekundäre Basen.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der sekundären Amine.

Bildung. 1. Symmetrische, aromatische, sekundäre Amine entstehen neben Salmiak, wenn man das Gemenge einer primären Base mit ihrem salzsauren Salz erhitzt:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{(salzs. Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HCl} = NH_4Cl + \underset{\text{(Diphenylamin)}}{(C_6H_5)_2NH}.$$

Sind die freie, aromatische, primäre Base und die Base des salzsauren Salzes verschieden, so werden unsymmetrische sekundäre Amine gebildet:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{(salzs. Toluidin)}}{C_6H_4(CH_3)NH_2.HCl} = NH_4.Cl + \underset{\text{(Phenyltolylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_3}.$$

An Stelle der salzsauren Salze können auch in einigen Fällen die Acetate oder Benzoate in Anwendung kommen. Dieses geschieht z. B. bei der Darstellung von Anilinblau aus Rosanilin.

2. Gemischte sekundäre Basen, d. h. solche, welche gleichzeitig ein Alkoholradikal der Sumpfgasreihe und einen aromatischen Rest enthalten, bilden sich bei der Einwirkung von Halogenverbindungen fetter Alkoholradikale auf primäre Monamine, resp. beim Erhitzen der salzsauren Salze primärer Basen mit Alkoholen. Daneben entstehen meistens tertiäre Basen:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl = C_6H_5.NH.CH_3.HCl$$

$$C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.NH.CH_3.HCl + H_2O.$$

Das Mengenverhältniss, in welchem diese beiden Arten von Basen bei dieser Reaktion entstehen, hängt von der Natur der primären Basen und des Halogenderivates, sowie von dem Mengen-

verhältniss dieser beiden Körper und auch von den Operationsbedingungen ab.

Lässt man z. B. Chlormethyl, Brommethyl oder Jodmethyl auf Anilin einwirken, so entsteht nach A. W. Hofmann[1]) in allen drei Fällen der Hauptsache nach Dimethylanilin; daneben wird Monomethylanilin gebildet. Die beste Ausbeute an letzterem wird durch Einleiten von Chlormethyl in trockenes Anilin erhalten, und es entsteht desto mehr, je grösser der Ueberschuss an Anilin ist. Aus Jodmethyl bildet sich am meisten Dimethylanilin. Dagegen erhielt L. Landshoff[2]) bei der Einwirkung von Chlormethyl auf α-Naphtylamin, welches auf 150 bis 180° erhitzt war, nur Monomethyl-α-naphtylamin und α-Dinaphtylamin, aber kein Dimethyl-α-naphtylamin.

3. Phenole können in primäre und sekundäre Basen umgewandelt werden, wenn man sie mit Ammoniak, resp. Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak oder mit primären Basen oder deren Chlorhydraten direkt oder in Gegenwart von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Chlorcalcium) auf höhere Temperaturen erhitzt. Der Verlauf dieser Reaktionen ist von der Natur des Phenols und der Base, oder deren Kondensationsmitteln und Mengen- und Temperaturverhältnissen abhängig.

Während es z. B. nicht gelingt, die Karbolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak, selbst auf 360°, in Anilin zu verwandeln, entsteht letzteres durch Erhitzen von Phenol mit Salmiak oder besser Chlorzinkammoniak schon bei bedeutend niedrigeren Temperaturen. Verhältnissmässig sehr reaktionsfähig sind die beiden Naphtole.

Auf die Darstellung von sekundären Basen aus den Naphtolen liess sich die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Patent ertheilen (D. R.-P. 14612 vom 22. Febr. 1880). Nach demselben wird β-Naphtol oder α-Naphtol mit Methylamin, Anilin, Toluidin, Xylidin, α-, β-Naphtylamin oder analogen Basen oder deren salzsauren Salzen erhitzt. β-Phenylnaphtylamin wurde z. B. durch sieben- bis neunstündiges Erhitzen von 6 Thln. β-Naphtol mit 5 Thln. salzsaurem Anilin auf 170 bis 190°, bis keine fernere Wasser- und Salzsäureabspaltung mehr auftritt, erhalten. Dasselbe Resultat wurde durch zwölfstündiges Erhitzen von 7 Thln. β-Naphtol mit 5 Thln. Anilin auf 200 bis 210° im Autoklaven erzielt.

Die Patentansprüche 4 bis 12 dieses Patentes[3]) lauten:

4. Darstellung von Alpha- resp. Beta-Methyl-Naphtylamin aus Alpha- resp. Beta-Naphtol durch Einwirkung von Methylamin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta C_{10}H_7(OH) + NH_2CH_3 = \alpha\beta C_{10}H_7(NHCH_3) + H_2O.$$

[1]) Ber. (1877) **10**, 594. — [2]) Ber. (1878) **11**, 638. — [3]) Die Patentansprüche 1, 2 und 3 desselben Patentes sind S. 281 mitgetheilt.

5. Ersatz des in vorstehender Darstellungsmethode sub 4 genannten Methylamins durch Gemische von Methylaminsalzen und den zur Freimachung des in denselben enthaltenen Methylamins erforderlichen ätzenden Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Naphtol}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\text{salzs. Methylamin}}{CH_3NH_2HCl} + \underset{\text{Kalihydrat}}{KOH} = \underset{\alpha\beta\text{-Methyl-Naphtylamin}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(NHCH_3)} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

6. Darstellung von Alpha- resp. Beta-Phenyl-Naphtylamin aus Alpha- resp. Beta-Naphtol durch Einwirkung von Anilin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Naphtol}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5(NH_2)} = \underset{\alpha\beta\text{-Phenyl-Naphtylamin}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7NHC_6H_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

7. Darstellung von Alpha- resp. Beta-Tolyl-Naphtylamin aus Alpha- resp. Beta-Naphtol, durch Einwirkung von Toluidin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Naphtol}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\text{Toluidin}}{C_7H_7(NH_2)} = \underset{\alpha\beta\text{-Tolylnaphtylamin}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(NHC_7H_7)} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

8. Darstellung von Alpha- resp. Beta-Xylyl-Naphtylamin aus Alpha- resp. Beta-Naphtol durch Einwirkung von Xylidin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Naphtol}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\text{Xylidin}}{C_8H_9(NH_2)} = \underset{\alpha\beta\text{-Xylylnaphtylamin}}{\alpha\beta\,C_{10}H_7(NHC_8H_9)} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

9. Darstellung von Alpha-Dinaphtylamin aus Alpha-Naphtol durch Einwirkung von Alpha-Naphtylamin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\alpha\text{-Naphtol}}{\alpha\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\alpha\text{-Naphtylamin}}{\alpha\,C_{10}H_7(NH_2)} = \underset{\alpha\alpha\text{-Dinaphtylamin}}{\alpha\,C_{10}H_7(NH\alpha C_{10}H_7)} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

10. Darstellung von Alpha-Beta-Dinaphtylamin aus Alpha-Naphtol durch Einwirkung von Beta-Naphtylamin, oder aus Beta-Naphtol durch Einwirkung von Alpha-Naphtylamin, bei erhöhter Temperatur und gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\alpha\,C_{10}H_7(OH) + \beta\,C_{10}H_7(NH_2) &= \\ \beta\,C_{10}H_7(OH) + \alpha\,C_{10}H_7(NH_2) &=\end{aligned}\right\} \alpha\beta\,C_{10}H_7NHC_{10}H_7 + H_2O$$

$$\alpha\beta\text{-Naphtol} + \underset{\text{amin}}{\beta\alpha\text{-Naphtyl-}} = \alpha\beta\text{-Dinaphtylamin} + \text{Wasser.}$$

11. Darstellung von Beta-Dinaphtylamin aus β-Naphtol durch Einwirkung von β-Naphtylamin bei erhöhter Temperatur, gemäss der Gleichung:

$$\underset{\beta\text{-Naphtol}}{\beta\,C_{10}H_7(OH)} + \underset{\beta\text{-Naphtylamin}}{\beta\,C_{10}H_7(NH_2)} = \underset{\beta\text{-Dinaphtylamin}}{\beta\,C_{10}H_7NHC_{10}H_7} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

12. Ersatz des in vorstehenden Darstellungsmethoden sub 6 bis 11 genannten Anilins, Toluidins, Xylidins, α- und β-Naphtylamins durch die Chlorhydrate derselben, gemäss der Gleichung z. B.:

$$\beta\,C_{10}H_7(OH) + C_6H_5(NH_2)HCl = \beta\,C_{10}H_7(NH.C_6H_5) + HCl + H_2O$$
β-Naphtol + Anilinchlorhydrat = β-Phenylnaphtylamin + Salzsäure + Wasser.

4. Löst man Kalium in Anilin auf, so entweicht Wasserstoff, und es entsteht eine dickflüssige Lösung, mit welcher Brombenzol ein Gemenge von Diphenylamin und Triphenylamin erzeugt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Kalium auf Anilin zunächst die Anilinkaliumverbindungen C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$ gebildet werden, welche sich mit Brombenzol in Bromkalium, Diphenylamin und Triphenylamin umsetzen:

$$C_6H_5NHK + C_6H_5Br = KBr + C_6H_5NHC_6H_5,$$
$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = 2\,KBr + C_6H_5N(C_6H_5)_2.$$

Diese Reaktion ist bisher nur bei dem Anilin ausgeführt worden; sie ist jedoch zweifellos allgemeiner Anwendung fähig.

5. Man erhält sie auch beim Kochen von tertiären Basen, welche ein aromatisches und zwei Alkoholradikale der Fettreihe enthalten, mit koncentrirter Salzsäure:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + HCl = CH_3Cl + C_6H_5.NH.CH_3.$$

Sehr geeignet zur Darstellung von gemischten sekundären Monaminen im Laboratorium ist die von P. Hepp[1]) angegebene Methode. Nach derselben wird die Acetverbindung eines primären Amins in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. in Xylol oder nach Nölting und Collin[2]) besser in Toluol, mit Natrium behandelt und dadurch in eine Natriumverbindung verwandelt:

$$C_6H_5.N\begin{cases}H\\C_2H_3O\end{cases} + Na = H + C_6H_5.N\begin{cases}Na\\C_2H_3O\end{cases}.$$
Acetanilid — Natriumacetanilid

Wird diese Natriumverbindung mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. behandelt, so entstehen Jodnatrium und die Acetylverbindung einer gemischten sekundären Base, aus welcher beim Kochen mit alkoholischem Kali die Acetylgruppe abgespalten werden kann:

$$C_6H_5.N\begin{cases}Na\\C_2H_3O\end{cases} + JCH_3 = NaJ + C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\C_2H_3O\end{cases},$$
Natriumacetanilid — Acetylmethylanilin

$$C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\C_2H_3O\end{cases} + KOH = C_2H_3O_2K + C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}.$$
Acetylmethylanilin — Methylanilin

Verhalten. Die sekundären aromatischen Basen enthalten noch ein mit Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom, welches durch Alkohol und Säureradikale vertretbar ist.

Aromatische Kohlenwasserstoffreste lassen sich allerdings schwer in die sekundären Basen einführen. Man kennt bisher auch nur eine so entstehende tertiäre aromatische Base, das Triphenylamin,

[1]) Ber. (1877) 10, 327. — [2]) Ber. (1884) 17, 267 Anm.

welches bei der Einwirkung von Brombenzol auf Diphenylaminkalium gebildet wird:

$$C_6H_5.NK.C_6H_5 + C_6H_5Br = KBr + (C_6H_5)_3N.$$

Leichter jedoch gelingt es, Alkoholradikale der Sumpfgasreihe einzuführen, und geschieht das in der Art, dass man die salzsauren Salze der sekundären Basen unter Druck mit Alkoholen der Fettkörperreihe erhitzt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NH.HCl + CH_3OH = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CH_3.HCl.$$

(salzs. Diphenylamin) (Methyldiphenylamin)

Gemischte sekundäre Aminbasen werden auch durch die Halogenverbindungen von Alkoholen der Sumpfgasreihe leicht in gemischte tertiäre Amine umgewandelt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}NH + JCH_3 = JH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}N.CH_3 = C_6H_5.N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

(Methylanilin) (Dimethylanilin)

Behandelt man die sekundären Amine mit Säurechloriden oder Säureanhydriden, so werden die mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NH + C_6H_5.COCl = HCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CO.C_6H_5.$$

(Diphenylamin) (Benzoylchlorid) (Benzoyldiphenylamin, Diphenylbenzamid)

Salpetrige Säure erzeugt mit sekundären Basen Nitrosamine (s. S. 241), Salzsäure verwandelt sie beim längeren Kochen in primäre Amine. Beim Erhitzen der salzsauren Salze sekundärer gemischter Amine auf eine höhere Temperatur entstehen homologe primäre Amine, indem die Alkoholradikale der Fettreihe in den Benzolrest eintreten. Aus Chloroform und Alkali oder mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff können aus sekundären Aminen weder Isonitrile noch Senföle hervorgebracht werden.

Einige Hauptrepräsentanten der sekundären Amine sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt.

a. Sekundäre Basen mit einem Radikal der Fettkörperreihe und einem Radikal der aromatischen Reihe (gemischte sekundäre Basen).

Base	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Schmelzpunkt der Acetylverbindung	Schmelzpunkt der Benzoylverbindung
Methylanilin	$C_6H_5.NH.CH_3$	fl.	192°	0,976	102°	65°
Aethylanilin	$C_6H_5.NH.C_2H_5$	„	204°	0,954	54,5°	60°
Amylanilin	$C_6H_5.NH.C_5H_{11}$	„	258°	—	—	—
Benzylanilin	$C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$	33°	310°	—	—	104°
Methyl-*o*-toluidin	$C_6H_4(CH_3)NH.CH_3$	fl.	208°	0,973	56°	—
Methyl-*m*-toluidin	„	„	207°	—	66°	—
Methyl-*p*-toluidin	„	„	207°	—	83°	—
Aethyl-*o*-toluidin	$C_6H_4(CH_3)NH.C_2H_5$	„	214°	0,9534	—	—
Methyl-α-naphtylamin	—	—	293°	—	—	121°
Methyl-β-naphtylamin	—	—	—	—	—	169°

b. Sekundäre Basen mit zwei aromatischen Radikalen.

Basen	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Barometerstand	Literatur
Diphenylamin	$C_6H_5 . NH . C_6H_5$	54°	310°	bei 760 mm	Ann. (1864) **132**, 160.
Phenyl-*o*-Tolylamin	$C_6H_5 . NH . C_6H_4(CH_3)$	41°	299°	„	Ber. **9**, 504.
Phenyl-*p*-Tolylamin	„	88°	308°	„	Ibid. **5**, 588; **9**, 504.
Di-*o*-Tolylamin	$C_6H_4(CH_3) . NH . C_6H_4(CH_3)$	fl.	308°	„	„ **9**, 504.
Di-*m*-Tolylamin	„	fl.	320°	„	„ **13**, 1091.
Di-*p*-Tolylamin	„	82°	323°	„	„ **6**, 446; **9**, 504.
Phenyl-Xylylamin	$C_6H_5 . NH . C_6H_3(CH_3)_2$	53°	282°	485 mm	„ **5**, 589.
p-Tolyl-Xylylamin	$C_6H_4(CH_3) . NH . C_6H_3(CH_3)_2$	78°	302°	„	„ **5**, 589.
α-Dixylylamin	$C_6H_3(CH_3)_2 . NH . C_6H_3(CH_3)_2$	162°	315°	„	„ **5**, 589.
β-Dixylylamin	„	fl.	205°	15 mm	„ **5**, 589.
Phenyl-*α*-Naphtylamin	$C_6H_5 . NH . C_{10}H_7$	62°	226°	„	„ **5**, 588.
Phenyl-*β*-Naphtylamin	„	108°	395°	—	„ **13**, 1300.
p-Tolyl-*α*-Naphtylamin	$C_6H_4(CH_3) . NH . C_{10}H_7$	79°	236°	15 mm	„ **5**, 588.
Xylyl-*α*-Naphtylamin	$C_6H_3(CH_3)_2 . NH . C_{10}H_7$	fl.	245°	20 „	„ **5**, 588.
α-Dinaphtylamin	$C_{10}H_7 . NH . C_{10}H_7$	113°	310°	15 „	„ **5**, 589.
β-Dinaphtylamin	„	171°	—	—	„ **13**, 1301.
Triphenylparaleukanilin	$CH(C_6H_4 . NH . C_6H_5)_3$	—	—	—	—
Triphenylleukanilin	$CH \begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH . C_6H_5 \\ (C_6H_4 . NH . C_6H_5)_2 \end{cases}$	—	—	—	—

B. Specielle Beschreibung der sekundären Basen.

Monomethylanilin: $C_6H_5.NH.CH_3$ =

Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl, Brommethyl oder Chlormethyl auf Anilin neben Dimethylanilin [A. W. Hofmann[1])] und kann daher auch im Grossen beim Erhitzen von Methylalkohol mit salzsaurem Anilin erhalten werden. Es entsteht auch beim längeren Erhitzen von Dimethylanilin mit Salzsäure am Rückflusskühler [de la Harpe[2])]. In reinem Zustande kann es nach P. Hepp[3]) direkt gewonnen werden, wenn man das aus Natrium und Acetanilid in einer Lösung von Xylol dargestellte Natriumacetanilid: $C_6H_5.N(Na).C_2H_3O$, mit Jodmethyl behandelt und das so gebildete Methylacetanilid (oder Acetylmethylanilin): $C_6H_5.N(CH_3)C_2H_3O$, durch Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Methylanilin zerlegt. Es lässt sich auch durch Reduktion von Methylphenylnitrosamin durch Zinn und Salzsäure erhalten.

Darstellung. Das Methylanilin wird dargestellt in der Weise, dass man gleiche Moleküle salzsaures Anilin und Methylalkohol auf 200° erhitzt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem Rohprodukte wird das bei der Reaktion unverändert gebliebene Anilin abgeschieden.

Das Methylanilin bildet eine farblose, bei 192° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das specif. Gew. 0,976 besitzt. Durch Chlorkalklösung wird es violett, dann braun gefärbt. Beim längeren Erhitzen mit Salzsäure geht es in Anilin über. Wird salzsaures Monomethyanilin im Autoklaven bis auf 335° erwärmt, so entsteht salzsaures Para-toluidin, indem die Methylgruppe in den Benzolrest eintritt. Chromsäure färbt Methylanilin erst gelb, dann schmutzig braun, endlich grün, Jodsäure grünlichblau, dann violett, endlich braun; von Salpeterschwefelsäure wird es röthlichbraun, später grün gefärbt [Monnet, Reverdin und Nölting[4])]. Mit Kupferchlorid entstehen aus Methylanilin geringe Mengen eines röthlichvioletten Farbstoffs. Wird das Methylanilin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht das bei 102° schmelzende und bei 245° siedende Acetmethylanilin: $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$ (Unterschied von Dimethylanilin). Mit Benzoylchlorid entsteht das bei 65° schmelzende Benzoylmethylanilin.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 594. — [2]) Zeitschr. chem. Grossgew. **3**, 126. — [3]) Ber. (1877) **10**, 327. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 2282.

Salpetrige Säure verwandelt das Methylanilin in Nitrosomethylanilin: $C_6H_5.N(CH_3)NO$ (Phenyl-methylnitrosamin), welches ein in Aether lösliches, grünlichgelbes, in Säuren unlösliches Oel bildet, das mit Zinn und Salzsäure wieder in Methylanilin übergeht.

Salze. Das Methylanilin ist eine schwache Base, welche mit Säuren leicht lösliche Salze bildet. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz sind nicht krystallisirbar und in Aether löslich, so dass auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung von Methylanilin kein Niederschlag entsteht (Unterschied von Anilin).

m-Nitromethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CH_3\\[3]NO_2\end{cases}$,

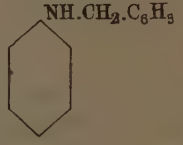
entsteht nach Nölting und Stricker[1]) durch mehrstündiges Erhitzen von 30 Thln. *m*-Nitroanilin, 31 Thln. Jodmethyl und 8,7 Thln. Aetznatron in alkoholischer Lösung. Es bildet rothgelbe, bei 65 bis 66° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Reduktion geht es in das bei 265 bis 270° siedende *m*-Amidomethylanilin über.

Monoäthylanilin[2]): $C_6H_5.NH.C_2H_5 =$,

wird in analoger Weise wie das Monomethylanilin dargestellt und bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 0,954 specif. Gew. bei 18°, welches bei 204° siedet. Von Chlorkalk wird es nicht blau gefärbt, an der Luft oder dem Licht ausgesetzt färbt es sich schnell braun. Die Salze des Aethylanilins sind in Wasser leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen Nadeln. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylanilin entsteht das bei 54,5° schmelzende und bei 248 bis 250° siedende Acetyläthylanilin[3]): $C_6H_5.N(C_2H_5)(CO.CH_3)$, welches aus Wasser in grossen Säulen krystallisirt. Salpetersäure verwandelt dasselbe in das bei 118° schmelzende Nitroacetyläthylanilin: $C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5)(CO.CH_3)$, woraus beim Kochen mit Aetzkali das bei 96° schmelzende *p*-Nitroäthylanilin: $C_6H_4(NO_2)NH.C_2H_5$, gebildet wird. Das letztere entsteht auch in geringer Menge neben dem hauptsächlich gebildeten *m*-Nitroäthylanilin, wenn man Aethylanilin in schwefelsaurer Lösung nitrirt. Das bei 59 bis 60° schmelzende *m*-Nitroäthylanilin wird auch durch Erhitzen von *m*-Nitroanilin mit Bromäthyl und Natron-

[1]) Ber. (1886) **19**, 548. — [2]) A. W. Hofmann, Ann. (1850) **74**, 128; (1864) **132**, 163. — [3]) Ber. (1883) **16**, 31; Ber. (1884) **17**, 267; (1885) **18**, 1997; (1886) **19**, 546.

lauge erhalten. Salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kalium verwandelt das Aethylanilin nach Griess[1]) in Nitrosoäthylanilin: $C_6H_5.N(NO).C_2H_5$, welches ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel bildet, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. Wird dasselbe nitrirt, so entsteht Nitro-nitrosoäthylanilin, welches bei der Reduktion in das flüssige, bei 261 bis 262° (746 mm Ba.) siedende Amido-äthylanilin: $C_6H_4(NH_2).NH.C_2H_5$, verwandelt wird. Letztere Base wird auch erhalten[2]), wenn man die aus Diazobenzolsulfosäure und Aethylanilin darstellbare Aethylanilin-azo-benzolsulfosäure oder das Nitroäthylanilin mit Zinn und Salzsäure behandelt. Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in weissen Blättchen, welche die Zusammensetzung $C_6H_4(NH.C_2H_5)NH_2.2HCl$ besitzen. Die Base zeigt die charakteristische Eigenschaft der Paradiamine und liefert Chinon, Safranine, Indophenole und dem Methylenblau analoge Farbstoffe. Benzoylchlorid liefert mit Aethylanilin das bei 60° schmelzende Benzoyläthylanilin.

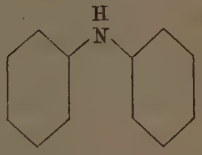
Benzylanilin[3]): $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ = 

,

entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin.

Es schmilzt bei 33° und siedet unter einem Druck von 50 mm bei 200 bis 222°, unter gewöhnlichem Druck bei 310°.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen, die bei 197° schmelzen.

Diphenylamin: $C_{12}H_{11}N$ = 

.

Das Diphenylamin (Phenylanilin) wurde zuerst 1864 von A. W. Hofmann[4]) durch Destillation von Anilinblau (Triphenylrosanilin), dann auch von Rosanilin, Leukanilin und Melanilin erhalten. Einfacher entsteht es jedoch nach De Laire, Girard und Chapoteaut[5]) beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin neben

[1]) Ber. (1874) 7, 218. — [2]) Ber. (1881) 14, 553; D. R.-P. Nr. 12 932; Ber. (1884) 17, 267; (1886) 19, 149, 150. — [3]) Ann. (1866) 138, 225. — [4]) Ann. (1864) 132, 160. — [5]) Ann. (1866) 140, 344.

Ammoniak. Nach Merz und Weith[1]) wird es bei der Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium gebildet. Dieselben[2]) erhielten es auch beim Erhitzen von Anilinchlorzink und Phenol auf 250 bis 260°.

Darstellung. Das Diphenylamin wird im Grossen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin im Autoklaven bei ca. 220 bis 230° dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird noch warm mit starker Salzsäure und nach Bildung der salzsauren Salze mit einer grossen Menge Wasser behandelt. Hierdurch geht das salzsaure Anilin in Lösung, das salzsaure Diphenylamin wird in Säure und Base zerlegt. Die letztere, welche als ein bald erstarrendes Oel oben schwimmt, wird abgehoben, abgewaschen und schliesslich durch Destillation über direktem Feuer oder vermittelst Dampf gereinigt. Die Ausbeute kann 60 bis 70 Proc. betragen.

Eigenschaften. Das Diphenylamin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet Krystalle, die bei 54° schmelzen. Es siedet bei 310°. Sein Geruch ist angenehm blumenähnlich, sein Geschmack brennend.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe ist durch Alkohol- oder Säureradikale direkt vertretbar. Jodmethyl reagirt schon bei 100° ohne Druck auf Diphenylamin und erzeugt Methyldiphenylamin. Ebenso verhält sich Benzylchlorid und liefert Benzyldiphenylamin. Im Grossen werden diese Nitrilbasen mit Alkoholradikalen der Fettreihe (Methyl-, Aethyl- und Amyl-diphenylamin) durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit den entsprechenden Alkoholen in Autoklaven dargestellt. Wird Diphenylamin mit Ameisensäure oder Oxalsäure erhitzt, so entsteht Formodiphenylamin. Ausserdem sind das bei 103° schmelzende Acetodiphenylamin: $(C_6H_5)_2N.C_2H_3O$, und das bei 180° schmelzende Benzoyldiphenylamin: $(C_6H_5)_2N.(C_6H_5.CO)$, bekannt, welche bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid auf Diphenylamin gebildet werden. Erhitzt man jedoch die genannten Säuren oder deren Chloride mit Diphenylamin in Gegenwart von Chlorzink, so entstehen Akridin und dessen Homologe. Akridin bildet sich auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform, Chlorzink und Zinkoxyd. Vierfach Chlorkohlenstoff oder ein Ueberschuss von Oxalsäure verwandelt das Diphenylamin in Diphenylaminblau. Chlorkohlenoxyd liefert mit Diphenylamin nach Merz und Weith[3]) einen gut krystallisirenden Körper. Mit Chlorameisensäureäther[4]) entsteht das bei 72° schmelzende Diphenylurethan: $(C_6H_5)_2N.CO_2.C_2H_5$. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel wird Thiodiphenylamin gebildet.

[1]) Ber. (1872) 5, 646. — [2]) Ber. (1880) 13, 1298; vergl. Buch, ibid. (1884) 17, 2639. — [3]) Ber. (1873) 6, 1512. — [4]) Ibid. (1873) 6, 1512; (1885) 18, 2573.

Durch Spuren von Salpetersäure [1]) oder Chlorsäure [2]) wird das Diphenylamin in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure blau gefärbt.

Beim Durchleiten von dampfförmigem Diphenylamin durch eine zum Glühen erhitzte Röhre entsteht Karbazol. Behandelt man Diphenylamin in alkoholischer Lösung mit Brom, so entsteht das in Alkohol wenig lösliche Tetrabromdiphenylamin: $C_{12}H_7Br_4N$, als ein krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in seideglänzenden Nadeln erhalten werden kann. Gegen salpetrige Säure verhält sich das Diphenylamin wie die analog konstituirten Imide und liefert Diphenylnitrosamin. Mit Amylnitrit in Alkohol entsteht bei Gegenwart von Salpetersäure Mononitrodiphenylnitrosamin. Wird Diphenylamin in Eisessig mit Salpetersäure behandelt, so geht es in Tetranitrodiphenylamin über, beim direkten Nitriren entsteht Hexanitrodiphenylamin. Koncentrirte Schwefelsäure bildet Sulfosäuren.

Das Diphenylamin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser leicht zerlegt werden; das salzsaure Salz: $(C_6H_5)_2NH.HCl$, krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft schnell blau werden.

Anwendung, Handelsprodukt und Prüfung. Das Diphenylamin wird zur Darstellung von Diphenylaminblau, Diphenylaminorange und Aurantia angewendet. Das Handelsprodukt muss eine feste, schwach gelb gefärbte, nicht schmierige Masse darstellen, welche ziemlich den richtigen Schmelzpunkt hat, nicht unangenehm riecht und sich an der Luft nicht schnell bräunt. Mit Chlorkalk darf sich kein Anilin nachweisen lassen.

Diphenylnitrosamin: $(C_6H_5)_2N.NO$, entsteht nach O. N. Witt [3]) bei der Einwirkung von Salpetrigsäureäther (15 Thle.) auf Diphenylamin (1 Thl.) bei Temperaturen unter 0°. Am leichtesten wird es erhalten, wenn man salzsaures Diphenylamin in eine gesättigte, mit etwas Essigsäure versetzte Lösung von Kaliumnitrit einträgt. Durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser, Lösen in dem gleichen Gewicht warmen Benzols, Versetzen mit demselben Volum Alkohol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels gereinigt, scheidet es sich in blassgelben, diamantglänzenden, vierseitigen Tafeln ab, welche bei 66,5° schmelzen und kaum in Ligroïn und Petroleum, schwer in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und warmem Benzol löslich sind. Gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent. Von koncentrirter Schwefelsäure und koncentrirter Salzsäure wird es mit prachtvoll blauer Farbe (Diphenylaminreaktion) gelöst, auf Wasserzusatz fallen grünlichbraune harzartige Materien aus. Natriumamalgam bewirkt Ammoniakentwickelung, Zinn und Salzsäure liefert Diphenyl-

[1]) Ann. (1864) **132**, 160; Ber. (1872) **5**, 284. — [2]) Laar, Ber. (1882) **15**, 2087. — [3]) Ber. (1875) **8**, 855; (1877) **10**, 1309; E. Fischer, ibid. (1876) **9**, 1840; Ann. (1878) **190**, 174.

amin. Anilin bildet mit Diphenylnitrosamin Diazoamidobenzol, Amidoazobenzol, Diphenylamin und einen in rothen Nadeln krystallisirenden, bei 236° schmelzenden Körper: $C_{36}H_{29}N_5 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\ \\ N(C_6H_5)_2\end{cases}$, welcher auch aus Diphenylamin und Amidoazobenzol entsteht. Paratoluidin liefert Wasser, Diphenylamin und Para-diazoamidotoluol.

Nitrodiphenylamine.

p-Mononitrodiphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}NH$, wurde von A. W. Hofmann[1]) durch Zersetzung des bei 129° schmelzenden Mononitrobenzoyldiphenylamins[2]), welches neben dem entsprechenden Dinitroderivat aus Benzoyldiphenylamin und Salpetersäure entsteht, mit alkoholischem Kali erhalten. Es entsteht auch, wenn man nach O. N. Witt[3]) Mononitrodiphenylnitrosamin mit Anilin oder alkoholischem Kali behandelt, und bildet aus Alkohol krystallisirt orangegelbe, goldschimmernde Blättchen, die bei 133° schmelzen. Durch Zinkstaub und Eisessig geht es in *p*-Amidodiphenylamin (Schmelzp. 61°) über. — Das Mononitrodiphenylnitrosamin: $C_6H_5{-}N.(NO){-}C_6H_4.NO_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure (15 ccm von 1,424 specifischem Gewichte) und Amylnitrit (35 g) auf Diphenylamin (20 g) in Alkohol (100 ccm) und schmilzt bei 133,5°.

Dinitrodiphenylamine: $C_{12}H_9(NO_2)_2N$, sind mehrere erhalten worden. Eines derselben stellte A. W. Hofmann aus Dinitrobenzoyldiphenylamin dar. Bei dem Nitriren von Benzoyldiphenylamin entstehen jedoch nach Lellmann[4]) zwei isomere Verbindungen. Aus den letzteren werden durch Behandeln mit Kalilauge isomere Dinitrodiphenylamine (Schmelzp. 216° und 220°) erhalten, welche mit den unten beschriebenen, von Witt aus Diphenylamin direkt erhaltenen, identisch sind. Ein unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin und zwar das von der Konstitution: $C_6H_3\begin{cases}[4]NO_2\\ [2]NO_2\\ [1]NH.C_6H_5\end{cases}$ (Schmelzp. 153°), wurde von Clemm[5]) aus Dinitrobrombenzol und Anilin bereitet.

Zur Darstellung der beiden bei 216° und bei 220° schmelzenden Dinitrodiphenylamine[6]) aus Diphenylamin empfahlen Witt und Nietzki und Witt folgendes Verfahren. 17 g Diphenylamin werden portionenweise in ein stark gekühltes Gemenge von 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure von 1,424 spec. Gew., 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit eingetragen unter der Vorsicht, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Nach dem Eintragen des Diphenylamins überlässt man die Masse 24 Stunden sich selbst. Das unter diesen Umständen fast in theoretischer Ausbeute sich bildende Gemenge zweier Dinitronitrosodiphenylamine wird abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und durch eine Mischung, welche aus gleichen Maasstheilen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet ist, in das Gemenge der

---

[1]) Ann. (1864) **132**, 166. — [2]) Ber. (1882) **15**, 826. — [3]) Ber. (1878) **11**, 755. — [4]) Ber. (1882) **15**, 827. — [5]) Ber. (1870) **3**, 126; Jahresb. f. Ch. 1870, 522. — [6]) Ber. (1878) **11**, 759; R. Nietzki und O. N. Witt, ibid. (1879) **12**, 1399; vergl. Ber. (1882) **15**, 828.

beiden Dinitrodiphenylamine übergeführt. Letztere Reaktion vollzieht sich bereits in der Kälte. Die beiden Dinitrodiphenylamine werden in folgender Weise getrennt. Man löst das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt in so viel heissem Anilin auf, dass aus einer Probe beim raschen Erkalten nichts auskrystallisirt. Hierauf wird ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt fast nur rothes (Ortho-) Dinitrodiphenylamin aus. Das isomere gelbe (Para-) Dinitrodiphenylamin wird erhalten, indem man aus den Mutterlaugen den Alkohol und das Anilin abdestillirt und den Rückstand aus hochsiedendem Theeröl (Toluol und Xylol) umkrystallisirt.

Das Orthodinitrodiphenylamin ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Eisessig oder Xylol in zinnoberrothen, verfilzten Nadeln; es schmilzt bei 220°. Das leichter lösliche Paradinitrodiphenylamin bildet entweder feine, gelbe, wollige Nadeln oder dicke, glänzende, blauschimmernde, gelbe Prismen, welche bei 216° schmelzen.

Durch Reduktion entstehen die unten beschriebenen Diamidodiphenylamine.

Trinitrodiphenylamine: $C_{12}H_8(NO_2)_3N$. Von den drei bis jetzt bekannten Isomeren ist keines aus Diphenylamin erhalten worden. Das eine von der Konstitution: $C_6H_2\begin{cases}[4]NO_2\\[6]NO_2\\[2]NO_2\\[1]NH.C_6H_5\end{cases}$ (Schmelzpunkt 175°), entsteht nach C. Clemm[1]) aus Trinitrochlorbenzol — aus Pikrinsäure — und Anilin. Ein zweites: $C_6H_3\begin{cases}[4]NO_2\\[2]NO_2\\[1]NH[1]C_6N_4[3]NO_2\end{cases}$ (Schmelzp. 189°), wurde von Austen[2]) aus Dinitrobrombenzol (Schmelzpunkt 75°) und *m*-Nitranilin, ein drittes: $C_6H_3\begin{cases}[4]NO_2\\[2]NO_2\\[1]NH[1]C_6H_4[4]NO_2\end{cases}$ (Schmelzp. 181°), aus demselben Dinitrobrombenzol und *p*-Nitranilin erhalten. Ein viertes, bei 135° schmelzendes Trinitrodiphenylamin wurde von Norton und Allen[3]) durch Kochen von Acetyldiphenylamin mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,029) dargestellt. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln.

Tetranitrodiphenylamine: $C_{12}H_7(NO_2)_4N$. Trinitrochlorbenzol (aus Pikrinsäure) und *m*-Nitranilin liefern ein bei 205° schmelzendes Tetranitrodiphenylamin von der Formel: $C_6H_2\begin{cases}[4]NO_2\\[6]NO_2\\[2]NO_2\\[1]NH.[1]C_6H_4[3]NO_2\end{cases}$; ein Isomeres (Schmelzp. 216°) entsteht aus Trinitrochlorbenzol und *p*-Nitranilin (Austen). Ein drittes Tetranitrodiphenylamin (Schmelzp. 192°) wurde von Gnehm und Wyss[4]) aus Diphenylamin, Methyldiphenylamin oder Diphenylnitrosamin in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure dargestellt. Es färbt Seide und Wolle direkt ähnlich wie Dinitronaphtol.

Das Hexanitrodiphenylamin, dessen Ammoniaksalz unter dem Namen Aurantia in den Handel kommt, ist später unter den Farbstoffen beschrieben.

---

[1]) J. pr. Ch. (1870) N. F. **1**, 158. — [2]) Ber. (1874) **7**, 1250. — [3]) Ber. (1885) **18**, 1997. — [4]) Ibid. (1877) **10**, 1318.

Amidodiphenylamine[1]).

Amidodiphenylamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.C_6H_5\\[4]NH_2\end{matrix}\right.$,

wird durch Reduktion von Mononitrodiphenylamin (s. o.) oder Phenylamidoazobenzol mit Eisessig und Zinkstaub oder von Diphenylorange (Tropäolin 00) oder Metanilgelb mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub erhalten und bildet glänzende, bei 61° schmelzende Blättchen. Das Acetylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Die Salze des Amidodiphenylamins liefern mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Koncentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher dem Anilinschwarz ähnelt, aber von dem letzteren sich dadurch unterscheidet, dass er in koncentrirter Schwefelsäure mit karminrother Farbe löslich ist, während die Lösung von Anilinschwarz in Schwefelsäure blauviolett ist.

Diamidodiphenylamine: $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\end{matrix}\right\}NH.$

Die beiden oben beschriebenen, aus Diphenylamin darstellbaren Dinitrodiphenylamine gehen bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die entsprechenden Diamidodiphenylamine über. Die aus dem gelben Dinitrodiphenylamin erhaltene Base, welche auch durch Reduktion von Anilinschwarz entsteht, krystallisirt in Blättchen, welche bei 158° schmelzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 239°. Aus dem rothen Dinitrodiphenylamin entsteht ein ölförmiges Diamidodiphenylamin, dessen Acetylverbindung bei 203° schmilzt.

Diphenylphenylendiamin[2]).

Wird ein Gemenge von Resorcin resp. Hydrochinon mit Chlorcalciumanilin erhitzt, so entstehen zunächst die entsprechenden Oxydiphenylamine. Bei weiterer Einwirkung werden Diphenylphenylendiamine gebildet. Letztere entstehen namentlich, wenn man ein Gemisch von Chlorzinkanilin mit überschüssigem Chlorcalciumanilin anwendet und auf ca. 200° oder wenig darüber erhitzt.

Diphenyl-*m*-phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.C_6H_5\\[3]NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$,

ist wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet farblose, bei 95° schmelzende Nadeln.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.C_6H_5\\[4]NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$,

verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Isomere und krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 152° schmelzen. Die Lösung des Körpers

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 1098; (1879) **12**, 1399. — [2]) A. Calm, Ber. (1883) **16**, 2786.

in koncentrirter Schwefelsäure färbt sich durch etwas Salpetersäure oder Salpeter oder eine Nitrosoverbindung intensiv und schön kirsch- bis fuchsinroth.

Methyl- und Aethyltoluidine[1]).

Methyl-*o*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH.CH_3\end{cases}$, wurde von Monnet, Reverdin und Nölting durch eintägiges Erhitzen von 75 Thln. *o*-Toluidin, 40 Thln. Methylalkohol und 70 Thln. Salzsäure auf 200 bis 220° dargestellt. Es bildet eine farblose, bei 207 bis 208° siedende, sich an der Luft violettbraun färbende Flüssigkeit, welche bei 15° das specif. Gew. 0,973 besitzt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, geht es in ein bei 55 bis 56° schmelzendes Acetylderivat über, das bei 250 bis 251° siedet.

Aethyl-*o*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH.C_2H_5\end{cases}$, siedet nach Reinhardt und Städel bei 213 bis 214°, nach Norton bei 204 bis 206° und ist ein dünnflüssiges, gelbes Oel, welches bei —15° noch flüssig bleibt und bei 15,5° das specif. Gew. 0,9534 besitzt. Sein Acetylderivat siedet bei 254 bis 256°.

Methyl-*m*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NH.CH_3\end{cases}$, siedet bei 206 bis 207° und liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 66° schmelzende und bei 250° siedende Acetylverbindung.

Methyl-*p*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NH.CH_3\end{cases}$, siedet bei 206 bis 207°; seine Acetylverbindung schmilzt bei 83° und siedet bei 283°.

Phenyl-*p*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]NH.C_6H_5\\[4]CH_3\end{cases}$,

entsteht nach K. Buch[2]) durch Erhitzen von Phenol und *p*-Toluidin mit Chlorzink oder Chlorcalcium oder von *p*-Kresol mit Anilin und Chlorzink oder Chlorantimon auf ca. 300°.

Es schmilzt bei 88° und siedet bei 334°. Durch Salpetersäure wird es grünlichblau mit Grünstich gefärbt.

p-Nitro-diphenyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NO_2\\[1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5,\\[1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5\end{cases}$$

entsteht nach O. Fischer[3]), wenn man ein Gemisch von 5 Thln. *p*-Nitrobenzaldehyd, 12 Thln. Diphenylamin und 12 Thln. Chlorzink so lange auf 100° erhitzt, bis das Aldehyd verschwunden ist. Die so erhaltene Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit ver-

[1]) Ber. (1877) **10**, 1582; (1878) **11**, 2278; (1883) **16**, 30; (1885) **18**, Ref. 621. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2635. — [3]) D. R.-P. 16 707 vom 1. Februar 1881 ab.

dünnter Salzsäure ausgekocht, wobei das Kondensationsprodukt als grünlichgelbe Masse zurückbleibt. Durch Reduktion mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür geht der Körper in das *p*-Amidodiphenyldiamidotriphenylmethan: $C_{31}H_{27}N_3$, über.

Triphenyltri-*p*-amidodiphenyltolylmethan: $C_{38}H_{33}N_3$.

Diese Base, welche auch als Triphenylleukanilin[1]): $C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3$, bezeichnet werden kann, wird erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Anilinblau mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt und die so erhaltene entfärbte Lösung in Wasser giesst. Der ausfallende weisse Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit und kann durch Aether, worin er leicht löslich ist, weiter gereinigt werden. Oxydationsmittel führen die Base wieder in Anilinblau über.

Methyl-α-naphtylamin: $C_{10}H_7.NH.CH_3$,

wird nach Landshoff[2]) neben Dinaphtylamin bei der Einwirkung von Chlormethyl auf α-Naphtylamin bei 150 bis 180° erhalten und bildet ein dunkelrothes, bei 293° siedendes Oel.

Phenyl-α-naphtylamin: $C_{10}H_7[\alpha]NH.C_6H_5$,

entsteht nach Girard und Vogt[3]) oder Streiff[4]) beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 240°. Nach dem Patente 14612 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bildet es sich auch durch Erhitzen von α-Naphtol mit Anilin oder salzsaurem Anilin (vergl. Phenyl-β-naphtylamin). Wendet man bei der letzteren Reaktion nach E. Friedländer[5]) 1 Mol. (10 Thle.) α-Naphtol, 2 Mol. (13 Thle.) Anilin und 1 Mol. Chlorcalcium an und erhitzt 9 Stunden auf 280°, so bilden sich 3 Thle. Phenyl-α-naphtylamin.

Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt in Prismen, welche bei 62° schmelzen. Sein Siedepunkt ist 226° bei 15 mm Ba. und 335° bei 258 mm Ba. Die Acetylverbindung schmilzt bei 115°, die Benzoylverbindung bei 152°. Brom liefert ein bei 147° schmelzendes Tribromphenylnaphtylamin.

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. (1864) **132**, 160. — [2]) Ber. (1878) **11**, 638. — [3]) Jahresb. 1871, 718. — [4]) Ann. (1881) **209**, 152. — [5]) Ber. (1883) **16**, 2077, 2085.

Phenyl-β-naphtylamin[1]): $C_{10}H_7[\beta]NH.C_6H_5$.

Diese Base entsteht durch Erhitzen von β-Naphtol mit Anilin oder salzsaurem Anilin oder mit Anilin unter Zusatz von Chlorzink oder Chlorcalcium. Das letztere Verfahren giebt die beste Ausbeute, nämlich über 90 Proc., während ohne Chlorcalcium aus β-Naphtol und freiem Anilin nur 38 Proc. entstehen.

Darstellung. a) Nach E. Friedländer erhitzt man 1 Mol. β-Naphtol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Chlorcalcium in geschlossenen Gefässen 9 Stunden bei 280°. Das Reaktionsprodukt wird zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um es von Anilin und Naphtol zu befreien. Die Ausbeute beträgt fast 99 Proc. der theoretisch möglichen. b) Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Nr. 14 612 vom 22. Febr. 1880) erhitzt man entweder 6 kg β-Naphtol und 5 kg salzsaures Anilin 7 bis 9 Stunden auf 170 bis 190° oder 7 kg β-Naphtol mit 5 kg Anilin 10 Stunden auf 200 bis 210°. Nach dem Entfernen des Anilins und β-Naphtols wird die Base aus Alkohol oder Benzol krystallisirt oder durch Destillation gereinigt. Oder 11 Thle. β-Naphtol und 10 Thle. salzsaures Anilin werden in einem offenen Gefässe 12 Stunden auf ca. 180° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze wird mit Wasser das unangegriffene salzsaure Anilin, mit Natronlauge das β-Naphtol entfernt. Das zurückbleibende Phenyl-β-naphtylamin lässt sich durch Destillation reinigen.

Der Körper ist wenig in kaltem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig, reichlich in den heissen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 108° schmelzen und bei 395° destilliren. Die Acetylverbindung schmilzt bei 93°, die Benzoylverbindung bei 136°.

Das durch Wasser zersetzliche salzsaure Salz wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Base in Benzol erhalten.

o-Tolyl-α-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \begin{matrix} C_{10}H_7[\alpha] \\ C_7H_7[o] \end{matrix}\Big\} NH$,

bildet sich nach E. Friedländer[2]) durch Erhitzen von 1 Mol. α-Naphtol, 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280° (Ausbeute 37 Proc.).

Wenig in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln, die bei 94 bis 95° schmelzen. Die grünlichgelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure vorübergehend dunkel grünblau, hierauf gelblichbraun gefärbt. Kaliumdichromat verursacht eine schmutzig dunkelgrüne Färbung, die durch mehr Chromat ins Rothbraune überschlägt.

---

[1]) D. R.-P. 14 612 vom 22. Febr. 1880; Merz und Weith, Ber. (1880) 13, 1300; Crafts, Ann. (1880) 202; 5; Streiff, Ann. (1881) 209, 157; E. Friedländer, Ber. (1883) 16, 2076, 2085. — [2]) Ber. (1883) 16, 2084.

o-Tolyl-*β*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7[\beta] \\ C_7H_7[o] \end{matrix}\right\} NH$,

entsteht nach E. Friedländer[1]) reichlich (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) durch Erhitzen von 1 Mol. *β*-Naphtol, 2 Mol. *o*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280°.

Bildet, aus Petroleumäther krystallisirt, glänzende, bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. Das Pikrat schmilzt bei 110°, die Benzoylverbindung bei 117 bis 118°. Die schwach gelblich gefärbte Lösung der Base in koncentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure dunkelroth gelb, durch Kaliumdichromat braunviolett gefärbt. Durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure wird es in *o*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

p-Tolyl-*α*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7[\alpha] \\ C_7H_7[p] \end{matrix}\right\} NH$,

entsteht nach Girard und Vogt[2]) durch Erhitzen von *α*-Naphtylamin mit salzsaurem *p*-Toluidin, nach E. Friedländer[3]) durch neunstündiges Erhitzen von 1 Mol. *α*-Naphtol mit 2 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. $CaCl_2$ auf 280° unter Druck.

Es ist wenig in kaltem Alkohol und Petroleumäther, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol löslich und bildet bei 78,5 bis 79° schmelzende kurze Prismen. Die schwach gelblich gefärbte Lösung der Base in koncentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure oder Kaliumdichromat grün gefärbt.

p-Tolyl-*β*-naphtylamin[4]): $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7[\beta] \\ C_7H_7[p] \end{matrix}\right\} NH$,

bildet sich reichlich (92,7 Proc. der theoretischen Ausbeute) durch Erhitzen von 1 Mol. *β*-Naphtol, 2 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280°.

Die Base ist in kochendem Weingeist, Aether, Benzol leicht, in kaltem Weingeist oder Ligroïn nur wenig löslich und krystallisirt in röthlichen, bei 102 bis 103° schmelzenden Blättchen; durch reine koncentrirte Schwefelsäure wird sie mit gelblicher Farbe aufgenommen. Koncentrirte Salpetersäure färbt diese Lösung braunroth, Kaliumdichromat himbeerroth. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Die Benzoylverbindung bildet bei 139° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure wird das *p*-Tolyl-*β*-naphtylamin unter Bildung von *p*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

α-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\alpha]C_{10}H_7$,

entsteht nach Girard und Vogt[5]) durch vierstündiges Erhitzen von *α*-Naphtylamin und salzsaurem *α*-Naphtylamin auf 150° und wird daher auch bei der Darstellung von *α*-Naphtylamin aus *α*-Naphtol mit Chlorzinkammoniak[6])

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2082. — [2]) Jahresb. 1871, 719. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2081. — [4]) Ber. (1883) **16**, 2078. — [5]) Bull. **18**, 2, 67. — [6]) Benz, Ber. (1883) **16**, 16.

oder Chlorcalciumammoniak [1]) sowie aus α-Naphtylamin und Chlormethyl [2]) gewonnen.

Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, sehr schwer löslich in verdünnten Säuren, selbst in koncentrirter Salzsäure. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in eine grüne Farbe übergeht. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Substanz eine hellgrüne Färbung. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, quadratischen, bei 113° schmelzenden Blättern. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert (Landshoff). Chloracetyl liefert das bei 217° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$ (Benz). Die Pikrinsäureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH.2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 168 bis 169° schmelzen.

α-β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\beta]C_{10}H_7$,

wurde von Benz [3]) durch achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtylamin und 1 Thl. β-Naphtol mit wasserhaltigem Chlorcalcium auf 280° erhalten. Das Reaktionsprodukt wird durch Kochen mit Natronlauge von Naphtol befreit und darauf im Vacuum destillirt, wobei eine gelbe, syrupöse, bald erstarrende Masse übergeht. Das so erhaltene α-β-Dinaphtylamin wird durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether mit etwas Weingeist gereinigt und krystallisirt beim Abdunsten in langen, dicken, glasglänzenden Prismen, die bei 110 bis 111° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 38 Proc. Das α-β-Dinaphtylamin ist reichlich in warmem Benzol, Aether und Alkohol, weniger in Petroleumäther löslich. Die Pikrinsäureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet bei 172 bis 173° schmelzende Nadeln. Das Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$, aus der Base und Chloracetyl erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in dicken, bei 125° schmelzenden Nadeln.

β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\beta]NH[\beta]C_{10}H_7$.

Diese sekundäre Base bildet sich schon beim längeren Erhitzen von β-Naphtylamin für sich auf 280 bis 300° neben Ammoniak in geringer Menge, reichlicher bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Chlorzink [4]) oder neben Acet-β-naphtalid [5]) beim Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig. Aus β-Naphtol [6]) wird es (neben β-Naphtylamin) beim Erhitzen mit Ammoniak, resp. Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak gebildet. Sehr reichliche Mengen (bis 80 Proc.) entstehen nach der letzteren Methode, wenn man 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. Chlorzinkammoniak in geschlossenen Gefässen auf 280° erhitzt.

Es ist wenig in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig oder Benzol löslich und krystallisirt in silberglänzenden, bei 170,5° schmelzenden Blättchen. Seine Lösungen fluoresciren intensiv blau. Leitet man Salzsäure in eine Lösung von β-Dinaphtylamin in Benzol, so entsteht das Chlorhydrat desselben

---

[1]) Benz, Ber. (1883) **16**, 14. — [2]) Landshoff, Ber. (1878) **11**, 639. — [3]) Ber. (1883) **16**, 19. — [4]) Benz, Ber. (1883) **16**, 14, 13. — [5]) P. Jacobsen, Ber. (1881) **14**, 1791. — [6]) Ber. (1880) **13**, 1301; (1881) **14**, 2344; (1882) **15**, 611; (1883) **16**, 17; Ann. **211**, 43.

als ein pulvriger, fein krystallinischer Niederschlag. Chloracetyl liefert die bei 114 bis 115° schmelzende Acetylverbindung, die aus Benzol und Petroleumäther in Nadeln krystallisirt, welche wenig in Petroleumäther, leicht in warmem Benzol, Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrat: $(C_{10}H_7)_2NH \cdot 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 164 bis 165°. Salpetersäure liefert Nitroderivate [1]), von denen ein Dinitroderivat (Schmelzp. 225°) und ein Tetranitroderivat (Schmelzp. 286°) untersucht sind.

Karbazol: $C_{12}H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} NH.$

Das Karbazol wurde zuerst von Fritzsche [2]) aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers mit Hülfe von Pikrinsäure isolirt. Später wurde es von Gräbe und Glaser [3]) bei der Reinigung des Rohanthracens im Grossen erhalten und genauer untersucht. Braun und Greiff [4]) beobachteten es bei der Destillation von Anilin mit Kalk. Nach Gräbe [5]) entsteht es auch bei dem Durchleiten der Dämpfe von Anilin, Diphenylamin oder Methyldiphenylamin durch glühende Röhren. Nach Nietzki [6]) wird es auf dieselbe Weise aus Dimethylanilin gebildet.

Darstellung. Die Isolirung des Karbazols aus Rohanthracen gelingt, wenn man letzteres so lange mit Kali erhitzt, bis das Anthracen fortgegangen ist, und dann das Alkali mit Wasser auszieht. Auch durch Kochen des Rohanthracens mit geschmolzenem Kali in einem eisernen Cylinder bis zur Entfernung sämmtlichen Wassers lässt sich das Karbazol dem Anthracen entziehen; nach dem Erkalten dieser Masse liegt letzteres oben auf, und unten befindet sich die Karbazolkaliumverbindung.

Das Karbazol ist in Wasser unlöslich; von Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Eisessig oder Benzol und dessen Homologen wird es in der Kälte wenig, in der Hitze reichlicher gelöst. Es krystallisirt in weissen Blättchen oder Tafeln, welche bei 238° schmelzen und bei 354 bis 355° (Thermometerfaden ganz in Dampf) destilliren. Von kalter, koncentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber oder gelbbrauner Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Enthält die Schwefelsäure Spuren von Oxydationsmitteln, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor, Brom etc., so wird das Karbazol in der Kälte grün gefärbt. Rauchende Sal-

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 197. — [2]) J. pr. Ch. (1858) **73**, 286; (1867) **101**, 342. Fritzsche erhielt eine rothe Pikrinsäureverbindung, welche aus 57,6 bis 58,2 Proc. Pikrinsäure (berechnet 57,87) und 41,4 bis 42,1 Proc. (berechnet 42,13) einer bei 235° schmelzenden Substanz bestand. Letztere enthielt nach seinen Analysen circa 88 Proc. C und 5,4 Proc. H (berechnet 86,23 Proc. C und 5,39 Proc. H). — [3]) Ann. (1872) **163**, 343; (1873) **170**, 88; (1880) **202**, 19. — [4]) Ber. (1872) **5**, 276. — [5]) Ann. (1873) **167**, 125; (1874) **174**, 180. — [6]) Ber. (1877) **10**, 474.

petersäure verwandelt das Karbazol in Tetranitrokarbazol. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt es unzersetzt. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 220 bis 240° geht es in eine Verbindung $C_{12}H_8NK$ über, welche bei stärkerem Erhitzen Zersetzung erleidet. Kohlensäure verwandelt diese Kaliumverbindung in das Kaliumsalz der Karbazolsäure[1]: $C_{13}H_9O_2N$. Pikrinsäure verbindet sich mit Karbazol zu einer in rothen, bei 182° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung: $C_{12}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Wird Karbazol mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht eine in Alkohol, Benzol und Aether leicht lösliche Acetylverbindung, welche bei 69° schmilzt und über 360° unter Zersetzung destillirt. Durch Erwärmen dieser Acetylverbindung mit rauchender Salpetersäure entstehen vier Tetranitrokarbazole, die sich durch Eisessig trennen lassen. Erhitzt man 6 Thle. Karbazol mit 2 Thln. Phosphor und 7 bis 8 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 220 bis 240°, so entsteht Karbazolin: $C_{12}H_{15}N$. Dasselbe ist eine in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether leicht lösliche Base, welche bei 99° schmilzt und bei 296 bis 297° (Thermometerfaden im Dampf) siedet. Wird das Karbazol mit Oxydationsmitteln, z. B. Quecksilberchlorid, erhitzt, so bildet sich ein blauer Farbstoff[2].

Phenylnaphtylkarbazol[3]: $C_{16}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle NH$,

wurde von Brunck im Rohanthracen entdeckt und von Gräbe und Knecht näher untersucht. Letztere erhielten es beim Durchleiten von Phenyl-β-naphtylamin durch ein glühendes Rohr. Es ist wenig in Alkohol, Toluol und Eisessig, ziemlich reichlich in kochendem Anilin löslich und bildet farblose, bei 330° schmelzende Blättchen. Sein Siedepunkt liegt bei 440 bis 450°. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 230 bis 240° geht es in ein bei 121° schmelzendes Acetylderivat über. Durch Chromsäure wird es zu zwei Chinonen: $C_{16}H_9NO_2$ und $C_{16}H_8O_3$, oxydirt.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 1789. — [2]) Vergl. auch Suida, Ber. (1879) **12**, 1403. — [3]) Ann. (1880) **202**, 1; Ber. (1879) **12**, 341, 1978, 2242; (1880) **13**, 1023.

Dreizehntes Kapitel.

Tertiäre Basen. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der tertiären Basen. — Specielle Beschreibung von tertiären Basen. — Ammoniumverbindungen.

III. Tertiäre Basen.

Die tertiären Basen oder Nitrilbasen enthalten ein Stickstoffatom, welches mit drei Alkoholradikalen verbunden ist.

Das nur aromatische Reste enthaltende Triphenylamin besitzt keinen basischen Charakter und vereinigt sich nicht mit Säuren. Diejenigen Substanzen aber, welche neben zwei aromatischen Radikalen ein Radikal der Fettkörperreihe oder neben einem aromatischen Radikal zwei Radikale der Fettkörperreihe enthalten, sind Basen (tertiäre gemischte Basen) und verbinden sich mit Säuren.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der tertiären Basen.

Bildung. 1. Die tertiären gemischten Basen entstehen beim Behandeln von primären oder sekundären Aminen mit Halogenverbindungen von Alkoholradikalen der Sumpfgasreihe, oder beim Erhitzen der halogenwasserstoffsauren Salze dieser Amine mit Alkoholen unter Druck:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + 2\,CH_3Cl = HCl + \underset{\text{(Salzsaures Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl}$$

$$\underset{\text{(Methylanilin)}}{C_6H_5.NH.CH_3} + CH_3Cl = \underset{\text{(Salzsaures Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl}$$

$$\underset{\text{(Salzsaures Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + 2\,CH_3OH = 2\,H_2O + \underset{\text{(Salzsaures Dimethylanilin).}}{C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl}$$

W. Städel in Darmstadt liess sich ein Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylirten Abkömmlingen des Anilins und des Toluidins und zwar insbesondere der Diäthylderivate des Anilins, *o*-Toluidins und *p*-Toluidins patentiren (D. R.-P. 21 241 vom 3. Februar 1882 ab), welches darauf beruht, dass aus den Bromhydraten der drei genannten Basen oder ihrer

Substitutionsprodukte bereits beim Erhitzen mit Alkoholen, insbesondere Aethylalkohol, auf 145 bis 150° die tertiären Basen entstehen. Wendet man die Bromhydrate und die Alkohole in molekularen Verhältnissen an, so erhält man bei der genannten Temperatur Gemische primärer, sekundärer und tertiärer Basen, in welchen die sekundäre Base der Menge nach vorwaltet (35 bis 55 Proc. der theoretischen Ausbeute). Erhitzt man jedoch die bromwasserstoffsauren Salze mit je 1 Mol. und ca. 10 Proc. Ueberschuss Aethylalkohol während 8 bis 10 Stunden im Autoklaven auf 145 bis 150°, so entstehen glatt und meistens fast ganz ohne Nebenprodukte (95 bis 98 Proc. der theoretischen Ausbeute) tertiäre Basen. Noch leichter, nämlich bei 125 bis 130°, gehen die beschriebenen Reaktionen unter Anwendung der Jodhydrate der bezeichneten Basen an Stelle der Bromhydrate vor sich.

Der Patentanspruch lautet: Darstellung des Diäthylanilins, Diäthyl-*o*-toluidins und Diäthyl-*p*-toluidins durch Erhitzen der Bromhydrate der bezüglichen primären Basen mit Aethylalkohol auf 145 bis 150°.

Hülfsprodukte.

Ueber die bei der Darstellung von tertiären Basen namentlich zur Anwendung kommenden Hülfsprodukte: Methylalkohol und Aethylalkohol und die daraus erzeugten Halogenderivate des Methans und Aethans mögen hier einige Worte eingeschaltet sein.

Methylalkohol: $CH_3.OH$. Für die Darstellung von Dimethylanilin ist die Reinheit des Methylalkohols von der grössten Bedeutung. Reiner Methylalkohol soll bei 65 bis 66° sieden und bei 15° das spec. Gew. 0,797 besitzen. Beim Mischen mit Wasser darf er sich nicht trüben; auch muss er auf Zusatz von Natronlauge farblos bleiben und sich durch koncentrirte Schwefelsäure nur schwach gelb färben. Der Acetongehalt darf nur ganz gering sein und höchstens 0,1 Proc. betragen. Bei der Prüfung wird gewöhnlich der Siedepunkt, das Verhalten gegen Natronlauge und koncentrirte Schwefelsäure und der Acetongehalt bestimmt. Der Nachweis des letzteren beruht auf der Thatsache [1]), dass von den im rohen Methylalkohol vorhandenen Bestandtheilen nur das Aceton mit Jod in Gegenwart von Natronlauge glatt in Jodoform: CJ_3H übergeht.

Die Ausführung der Acetonbestimmung geschieht in folgender Weise. Man bringt in einen Mischcylinder von 50 ccm Inhalt 10 ccm Doppelnormalnatronlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols, schüttelt tüchtig um und fügt alsdann 5 ccm Doppelnormaljodlösung unter erneutem Schütteln hinzu. Das sich in Flocken ausscheidende Jodoform wird von 10 ccm Aether aufgenommen. Nach kurzer Ruhe hat sich die etwa 9,5 ccm betragende Aetherschicht klar über der alkalischen Jodnatriumlösung abgesetzt. Ein aliquoter Theil (5 ccm) wird mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem tarirten Uhrglase verdampft. Hierauf wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Aus der Gewichtszunahme (dem Jodoform) berechnet man das Aceton auf folgende Weise. 1 Mol. Aceton (58) und 3 Mol. Jod (127 × 6) geben 1 Mol. Jodoform (394), von dem man $\frac{5}{9,5}$ auf dem Uhrglase hat. Demnach muss man das gefundene Gewicht mit $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$ = nahezu mit 0,28 multipliciren,

[1]) Krämer, Ber. (1880) **13**, 1002.

um die in 1 ccm des Methylalkohols enthaltene Gewichtsmenge Aceton zu erfahren. Indem man alsdann das specifische Gewicht des Alkohols einsetzt, erhält man durch einfache Rechnung die im Alkohol enthaltenen Procente Aceton. Einfacher ist es noch, den Acetongehalt des zu untersuchenden Alkohols durch die Jodoformprobe in der Art festzustellen, dass man ihn mit Acetonlösungen von bekanntem Gehalt vergleicht. Bei einiger Uebung kann man leicht aus der Menge des Niederschlages den Acetongehalt bis auf 0,02 bis 0,03 Proc. angeben lernen.

Die Destillation des Methylalkohols wird am besten aus einem kupfernen Kolben ausgeführt. Innerhalb eines halben Grades müssen 90 Proc. übergehen.

Die Analyse einiger für die Fabrikation von Dimethylanilin geeigneten Proben von Methylalkohol ergab folgende Resultate:

Nr.	Acetongehalt in Procenten	Färbung mit koncentrirter H_2SO_4	Von 100 ccm gingen über bis		
			65°	65,5°	66°
1	0,02	gelb	1	95	97
2	0,03	gelb	3	93	96
3	0,02	hellbraun	3	88	95
4	0,02	gelb	2	96	99

Chlormethyl[1]: CH_3Cl. Mol.-Gew. = 50,5. Das Chlormethyl wird entweder durch Erhitzen von Methylalkohol mit Salzsäure auf 100° in einem Autoklaven, oder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine kochende Lösung von Chlorzink in Methylalkohol, oder durch Erhitzen von salzsaurem Trimethylamin (C. Vincent) aus dem Betaïn der Rübenmelasse dargestellt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gasförmig; bei — 23° oder bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck von 5 Atmosphären lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten. Seine Dampfspannung beträgt bei 0°: 2,48 Atmosph., bei 15°: 4,11 Atmosph., bei 20°: 4,81 Atmosph., bei 25°: 5,62 Atmosph. und bei 30°: 6,05 Atmosph. Das Chlormethyl besitzt einen angenehmen, ätherischen Geruch und brennt mit grün gesäumter Flamme. Es ist wenig in Wasser, leicht in Methylalkohol und Alkohol löslich.

Chloräthyl: C_2H_5Cl. — Mol.-Gew. 64,5.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht am besten nach Groves[2] durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine erhitzte Lösung von 1 Thl. geschmolzenem Chlorzink in 1½ bis 2 Thle. Alkohol von 95 Proc. Dabei entweicht das Chloräthyl in einem regelmässigen Strome; es wird durch Wasser und koncentrirte Schwefelsäure gewaschen und in einer mit Eis gekühlten Schlange verdichtet. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Sein spec. Gew. ist 0,917 bei 8°; es siedet bei 12°.

---

[1]) Dingl. (1878) **230**, 270; (1879) **234**, 494; Note sur les propriétés, la préparation et les emploits du chlorure de méthyle, Lille 1878. — [2]) Ann. (1874) **174**, 372.

Bromäthyl: C_2H_5Br. (Mol.-Gew. 109.)

Das Bromäthyl dient bisweilen zu der Darstellung von Aethylderivaten des Rosanilins. Zu seiner Darstellung kann man entweder von dem Aethylalkohol oder der Aethylschwefelsäure ausgehen. Letztere Methode ist für die Gewinnung im Grossen geeigneter. a. Aus Aethylalkohol. Man übergiesst 1 Thl. rothen Phosphor mit 6 Thln. Alkohol, setzt unter Abkühlung und Umschütteln 6 Thle. Brom hinzu und destillirt. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und das abgeschiedene Oel entwässert und fraktionirt. b. Aus Aethylschwefelsäure[1]). Die Aethylschwefelsäure liefert Bromäthyl mit Bromkalium, resp. Bromnatrium nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5.SO_4H + KBr = KHSO_4 + C_2H_5Br.$$

Hierbei ist zunächst der Gehalt des käuflichen Bromkaliums oder Bromnatriums an KBr resp. NaBr zu berücksichtigen. Das Bromkalium des Handels enthält zwischen 85 und 95 Proc. KBr; der Rest besteht aus Chlorkalium, Spuren von Jodkalium und Wasser. Das Bromkalium oder Bromnatrium, welches nach der weiteren Verarbeitung des Bromäthyls wiedergewonnen wird, enthält neben Chlormetall meist noch Karbonat und Sulfat, sowie organische Beimengungen. Ist nur ein Alkalimetall vorhanden, an Chlor und Brom gebunden, so genügt eine Titration mit Zehntel-Silberlösung, um mit hinreichender Genauigkeit den Bromgehalt zu ermitteln. Bei Sulfat- und Karbonatgehalt ist die Bestimmung mit titrirtem Chlorwasser die bequemste. Endlich kann man sich durch einen Versuch im Kleinen (mit 25 g Brommetall und einem Gemisch aus 25 g 90procentigem Alkohol, 50 g koncentrirter Schwefelsäure und 15 g Wasser) durch die gebildete Menge Bromäthyl von der Güte eines Bromkaliums resp. Bromnatriums überzeugen. Zur Darstellung der Aethylschwefelsäure giesst man 1 Volum koncentrirter Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht unter Umrühren in 1 Volum Alkohol von 95 Proc. und verdünnt nach längerem Stehen mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ des Gewichtes Wasser. Dieser Wasserzusatz ist nöthig, weil sich sonst zu viel Aether und Bromwasserstoff bildet. Da bei der Reaktion besonders im Anfange ein starkes Steigen und Schäumen des Gemisches eintritt, so sind die Gefässe entsprechend gross zu wählen. Für eine Charge von 50 kg Bromkalium mit 95 Proc. KBr, 50 kg Alkohol, 100 kg Schwefelsäure und 30 kg Wasser bedarf man eines gut ausgebleieten Kessels von 85 cm Höhe und 90 cm Durchmesser; derselbe ist entweder eingemauert oder wird durch einen Dampfmantel geheizt. Der Dampf muss in diesem Falle eine mittlere Spannung von 5 Atmosph. zeigen, da die Temperatur von 130° gegen das Ende der Operation erreicht und eine Zeit lang erhalten werden muss. Der Kessel wird nach dem Einschütten des Salzes mit einem Bleideckel geschlossen und die Dichtung durch Gummiring, eisernen Ueberfassungsring und Klemmschrauben bewirkt. Aus der Mitte des Deckels führt ein Bleirohr erst aufwärts, und dann nach einer Kühlschlange, deren unteres Ende in Wasser taucht. Ausserdem befindet sich in dem Deckel noch eine andere Oeffnung zum Einfüllen des Flüssigkeitsgemisches. Dieselbe wird nach dem Einfüllen mit einem Gummistopfen, durch welchen ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, geschlossen.

---

[1]) Vergl. Dingl. (1878) **229**, 284; Wagner's Jahresb. 1878, 538; Ber. (1878) **11**, 1933.

Das Destillat wird in Steinkrügen, welche vollständig mit kaltem Wasser gefüllt sind, aufgefangen. Das Bromäthyl sinkt zu Boden, und das verdrängte Wasser fliesst über den Rand des Kruges in eine Wanne, in welcher der Krug steht. Man wechselt das Waschwasser öfters, damit das Bromäthyl von dem gleichzeitig übergehenden Alkohol, schwefliger Säure, Bromwasserstoffsäure und Aether befreit wird. Die Ausbeute an Bromäthyl beträgt 80 bis 100 Proc. der theoretischen (auf Brom berechnet).

Eigenschaften und Prüfung. Das Bromäthyl ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 38 bis 39° siedet und bei 13,5° das specif. Gew. 1,4685 besitzt. Diese beiden Daten dienen zur Prüfung des Präparates. Etwa vorhandene Schwefelverbindungen machen sich durch ihren Geruch bemerkbar. Bromoform: $CHBr_3$ (Siedep. 151,2°) oder Bromal: $CBr_3.COH$ (Siedep. 172 bis 173°) lassen sich bei der Destillation leicht erkennen.

Jodmethyl: CH_3J (Mol. 142) und Jodäthyl: C_2H_5J (Mol. 156).

Diese beiden zur Darstellung von violetten und grünen Farbstoffen früher viel angewendeten Substanzen werden heute kaum mehr benutzt. Die Darstellung derselben geschieht in der Weise, dass man Methylalkohol oder Aethylalkohol in Gegenwart von Phosphor [1]) mit Jod behandelt.

Die Reaktion erfolgt bei Jodäthyl nach folgender Gleichung:

$$5\,C_2H_5.OH + 5\,J + P = H_2O + H_3PO_4 + 5\,C_2H_5J.$$

Jodmethyl bildet sich in ganz analoger Weise. Zur Darstellung des letzteren übergiesst man z. B. 1 Thl. rothen Phosphor mit 4 Thln. Methylalkohol und trägt nach und nach 10 Thle. Jod ein. Schliesslich wird aus dem Wasserbade destillirt. Für Jodäthyl werden 50 Thle. Jod, 25 Thle. Alkohol von 90 Proc. und 5 Thle. rother oder 3 Thle. gewöhnlicher Phosphor angewendet.

Eigenschaften und Prüfung. Beide Jodide bilden farblose, am Licht sich bald bräunende Flüssigkeiten, welche dem Chloroform ähnlich riechen. Jodmethyl siedet bei 44° und besitzt bei 15° das specif. Gew. 2,2677. Jodäthyl siedet bei 72° und besitzt bei 0° das specif. Gew. 1,975, bei 14,5°: 1,944. Sind die Präparate gegen das Licht sehr beständig und halten sich längere Zeit, ohne sich braun zu färben, oder werden sie von Jod nicht braun gefärbt, so kann man auf einen Gehalt an Phosphor schliessen. Schwefelverbindungen oder Phosphorverbindungen (Phosphorsäureäther) machen sich durch einen lauchartigen Geruch bemerkbar.

2. Die tertiären Basen entstehen durch Destillation von Ammoniumverbindungen:

$$C_6H_5.N(CH_3)_3J = CH_3J + C_6H_5N(CH_3)_2.$$

Werden gemischte Ammoniumverbindungen [2]) der Destillation unterworfen, so wird der kohlenstoffreichere Rest abgespalten. Z. B. entsteht durch Destillation von Dimethyläthylphenylammoniumjodid: Dimethylanilin, durch Destillation von Diäthylmethylphenylammoniumjodid: Methyläthylanilin.

---

[1]) Rieth und Beilstein, Ann. (1863) **126**, 250. — [2]) Vergl. Ber. (1884) **17**, 1325, 1326.

Verhalten der tertiären Basen.

1. Während die primären und sekundären Basen beim Zusammenbringen mit Säurechloriden oder Säureanhydriden sehr heftig reagiren und unter starker Erwärmung ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom gegen ein Säureradikal austauschen, findet dieses bei den tertiären Basen nicht statt. Das Dimethylanilin z. B. erwärmt sich mit Essigsäureanhydrid nicht nur nicht von selbst, sondern zeigt sogar beim Mischen mit demselben Temperaturerniedrigung. Allerdings wirken die Säurechloride auch auf einige tertiäre Amine beim Erhitzen ein z. B. bei Benzoylchlorid auf Dimethylanilin in der Weise, dass Benzoylmonomethylanilin: $C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\CO.C_6H_5\end{cases}$, und Chlormethyl gebildet werden, oder aber in Gegenwart von Kondensationsmitteln in der Art, dass das Säureradikal an Stelle eines Wasserstoffatoms des Benzolrestes unter Bildung eines Ketons tritt:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

Bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Chlorzink, bildet sich aus dem so erhaltenen Keton und der tertiären Base ein weiteres Kondensationsprodukt und zwar in dem genannten Falle Bittermandelölgrün.

Da bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von tertiären mit sekundären oder primären Basen nur die letzteren beiden Arten von Basen angegriffen werden, so kann diese Reaktion öfters zur Trennung eines solchen Gemisches dienen, zumal die tertiären Basen niedriger als die entstandenen Acetverbindungen sieden.

2. Tertiäre Aminbasen, welche ein aromatisches und zwei Radikale der Grubengasreihe enthalten, liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, in denen die Nitrosogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist:

$$\underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2} + HNO_2 = H_2O + \underset{\text{(Nitrosodimethylanilin)}}{C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases}}.$$

Diese Reaktion kann man benutzen, um sekundäre und tertiäre Basen zu trennen [1]). Lässt man auf ein Gemenge derselben salpetrige Säure einwirken, so entsteht aus der sekundären Base ein Nitrosoamin, aus der tertiären eine Nitrosoverbindung. Wird das Gemenge sodann mit Aether geschüttelt, so geht nur das Nitrosoamin in Lösung.

---

[1]) Vergl. auch E. Fischer, Ann. (1878) **190**, 184; C. Wurster und L. Roser, Ber. (1879) **12**, 1822.

Lässt man Stickoxyd auf tertiäre aromatische Amine vom Typus des Dimethylanilins einwirken, so entstehen nach Lippmann und Lange[1]) und Lippmann und Fleissner[2]) tertiäre Amidoazoverbindungen, sogenannte Azyline:

$$2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2NO = 2\,H_2O + C_{16}H_{18}N_4.$$

3. Beim Kochen mit Salzsäure werden die tertiären Basen in sekundäre übergeführt:

$$\underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2} + HCl = CH_3Cl + \underset{\text{(Monomethylanilin)}}{C_6H_5.NH.CH_3}.$$

4. Chloroform giebt mit tertiären Basen kein Isonitril, mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff entsteht kein Senföl.

5. Halogenverbindungen von Alkoholradikalen der Fettkörperreihe, ferner Salpetersäureäther jener Alkohole führen die tertiären aromatischen Basen, welche zwei Radikale der Sumpfgasreihe enthalten, in Ammoniumverbindungen über.

6. Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der wichtigsten tertiären aromatischen Amine und deren Eigenschaften und zwar Tabelle I a. bis c. die Formeln, Schmelzpunkte, Siedepunkte und specifischen Gewichte; Tabelle II. und III. das Verhalten gegen Oxydationsmittel, welches für viele tertiäre Basen sehr charakteristisch ist.

Die in Tabelle II. benutzten Reagentien sind [nach Lauth[3]), P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting[4])] folgende:

a. eine noch Schwefelsäure enthaltende, ziemlich koncentrirte Lösung von Chromsäure. Man löst die zu untersuchende Base in Schwefelsäure von 50 bis 51° B. und fügt einen oder zwei Tropfen Chromsäure hinzu;

b. eine wässerige koncentrirte Lösung von Jodsäure;

c. eine wässerige Lösung von Chlorkalk; der nachherige Zusatz von einem bis zwei Tropfen Essigsäure bewirkt oft eine Veränderung der Farbe;

d. Salpeter-Schwefelsäure. Man löst die Base in Schwefelsäure von 51° B. und setzt hierauf einen bis zwei Tropfen rauchende Salpetersäure zu.

In Tabelle III. ist das Verhalten gegen Kupferchlorid angegeben.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 2136. — [2]) Ibid. (1882) **15**, 2136; (1883) **16**, 1415. — [3]) Bolley, Spinnfasern etc. S. 529. — [4]) Ber. (1878) **11**, 2281.

Tabelle I.

a. Basen mit einem Radikal der aromatischen Reihe und zwei Radikalen der Sumpfgasreihe.

Base	Formel	Schmelzpunkt fl = flüssig	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Dimethylanilin	$C_6H_5 . N(CH_3)_2$	fl	192°	0,955
Diäthylanilin	$C_6H_5 . N(C_2H_5)_2$	fl	214°	0,939
Dimethyl-*o*-Toluidin	$C_6H_4(CH_3) . N(CH_3)_2$	fl	183°	—
Dimethyl-*m*-Toluidin	„	fl	208°	—
Dimethyl-*p*-Toluidin	„	fl	208°	—
Dimethyl-*p*-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$	41°	257°	—
Trimethyl-*p*-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH . CH_3)N . (CH_3)_2$	fl	265°	—
Tetramethyl-*p*-Phenylendiamin	$C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$	51°	260°	—
Tetramethyl-*m*-Phenylendiamin	„	fl	256°	—
Dimethyltriamidotriphenylmethan	$CH<\begin{matrix}(C_6H_4 . NH_2)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{matrix}$	113°	—	—
Tetramethyldiamidotriphenylmethan	$C_6H_5 . CH\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{cases}$	94° 102°	— —	— —
Hexamethyltriamidotriphenylmethan	$CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_3$	250°	—	—

Tabelle I.

b. Basen mit zwei aromatischen Radikalen und einem Radikal der Sumpfgasreihe.

Base	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Methyldiphenylamin . .	$(C_6H_5)_2N.CH_3$	—	282°
Aethyldiphenylamin . .	$(C_6H_5)_2N.C_2H_5$	—	297°
Amyldiphenylamin . . .	$(C_6H_5)_2N.C_5H_{11}$	—	340°
Benzyldiphenylamin . .	$(C_6H_5)_2N.CH_2.C_6H_5$	87°	—

c. Basen mit drei aromatischen Radikalen.

Triphenylamin[1]) schmilzt bei 127° und siedet über 360°.

[1]) Diese von Merz und Weith entdeckte (Ber. 6, 1514) Base ist neuerdings (Ber. 18, 2156) von Kleber und Heydrich näher studirt worden. Zur Darstellung löst man 3 g Natrium in 40 g siedendem Diphenylamin auf, lässt zu der ca. 300° warmen Flüssigkeit 21 g Brombenzol hinzulaufen und kocht noch etwa $^1/_4$ Stunde lang. Die flüssige, fast schwarze Masse wird von dem Bromnatrium abgegossen und destillirt. Nach dem unveränderten Diphenylamin destillirt über 360° das Triphenylamin und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug nur $3^1/_2$ g. Benzotrichlorid oder Phtalsäureanhydrid und Chlorzink lieferten mit Triphenylamin eine dunkelgrüne Schmelze. Durch Salpetersäure wird die Base in das bei 280° schmelzende Trinitrotriphenylamin: $(C_6H_4.NO_2)_3N$, umgewandelt, welches aus Nitrobenzollösung auf Zusatz von Alkohol sich in Blättchen abscheidet. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wird es in Triamidotriphenylamin: $(C_6H_4.NH_2)_3N$, welches bei 230° schmilzt und leicht zu gefärbten Körpern oxydirt wird, verwandelt.

Tabelle II.

Base	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Salpetersäure
Anilin	Rein blau.	Blau, dann violett, endlich braunschwarz, wird fest.	Gelb, dann grün, blau, bei Zusatz von Essigsäure roth, dann Entfärbung.	Blau.
o-Toluidin	Braun, dann blau.	Wird fest; färbt sich blau, grün, endlich schwarzer Niederschlag.	Violett.	Orange, dann braun, violett, endlich mahagonifarbig.
p-Toluidin	Fuchsinroth, dann violett.	Fuchsinroth, wird fest.	Orangeroth, wenig intensiv.	Fuchsinroth, dann violett, dann mahagonifarbig.
Methylanilin	Gelb, dann braun, in Grün übergehend.	Grünlichblau, dann violett, in Braun übergehend, wird zum Theil fest.	Violett in Braun übergehend; mit Säure braun.	Röthlich braun, dann grün.
Aethylanilin	Gelb, grün, dann rein blau.	Wird fest; violett.	Schmutzig violett.	Orange, grün.
Amylanilin	Keine Färbung.	Blauviolett.	Keine Färbung; mit Essigsäure Orange.	Lebhaftes Orange, dann braun.
Diphenylamin	Blau.	Dunkelgrün.	Orangebraun, mit Essigsäure gelb.	Blau.
Methyl-*o*-Toluidin . . .	Gelb, dann mahagonibraun.	Violett, in Grün übergehend, wird theilweise fest.	Nichts; mit Säure tief violett.	Rothbraun, ins Grüne übergehend.

Tabelle II. (Fortsetzung).

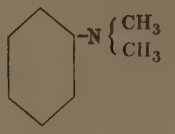
Base	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Salpetersäure
Methyl-*m*-Toluidin . . .	Gelb, dann grün, schliesslich blau.	Grau, ins Violette übergehend, theilweise fest.	Violettbräunlich; mit Säure grauviolett.	Gelbbraun.
Methyl-*p*-Toluidin . . .	Kastanienbraun.	Blauviolett, bleibt flüssig.	Blauviolett, schliesslich braun; mit Säure röthlicher violett und bräunlicher.	Kirschroth, in Mahagonibraun übergehend.
Dimethylanilin	Gelbbraun, wenig intensiv, später blau.	Schwach violett, wird nach und nach intensiver, schliesslich braun.	Schwach gelblich, mit Säure orange, dann grün.	Röthlichbraun.
Methyläthylanilin	Keine Färbung.	Schmutzig violett, dann braun.	Keine Färbung; mit Essigsäure gelb.	Lebhaftes Orange.
Diäthylanilin	Schmutzig grünlich.	Blauviolett.	Schmutzig violett.	Lebhaftes Orange.
Dibenzylanilin	Lebhaftes Roth.	Grauviolett.	Keine Färbung.	Gelb.
Dimethyl-*o*-Toluidin . .	Orange, dann grün.	Sehr schwach violett.	Nichts; mit Säure rothbraun, gelb, dann grün.	Hellorange.
Dimethyl-*m*-Toluidin . .	Orange, dann grün.	Violett, flüssig.	Nichts; mit Säure kirschroth, dann gelb.	Hellorange.
Dimethyl-*p*-Toluidin . .	Schwach gelbbraun.	Schwach violett, dann braun.	Nichts; mit Säure gelb, dann violett.	Hellorange; wird fest.

Tabelle III.

Base	Nüance des Farbstoffs		Ausbeute	Löslichkeit
	wasserlöslich	alkohollöslich		
Methylanilin	Röthlichviolett.	Röthlichviolett.	Gering.	Weniger löslich als Methylviolett.
Dimethylanilin	Violett.	—	Maximum.	Leicht löslich in Wasser.
Methyl-*o*-Toluidin . . .	Röthlichviolett.	Violett mit grauem Stich.	Bedeutend.	Weniger löslich als die vorigen.
Dimethyl-*o*-Toluidin . .	Violett.	Ebenso.	Gering an wasserlöslichem Produkt.	Ziemlich leicht löslich.
Methyl-*m*-Toluidin . . .	—	Braun.	Sehr gering.	Fast unlöslich in Wasser.
Dimethyl-*m*-Toluidin . .	—	Graubraun.	Ebenso.	Ebenso.
Methyl-*p*-Toluidin . . .	Braun.	Gelbbraun.	Ebenso.	Ebenso.
Dimethyl-*p*-Toluidin . .	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.	Ebenso.

Diese Tabelle zeigt, dass nur das Dimethylanilin eine gute Ausbeute an Farbstoff (Violett) liefert. Monomethylanilin und Dimethyl-ortho-toluidin liefern zwar schöne Violette, doch ist die Ausbeute sehr gering. Methyl-*o*-toluidin giebt zwar viel Farbstoff, derselbe ist aber in Wasser wenig löslich.

B. Specielle Beschreibung von tertiären Basen.

Dimethylanilin: $C_8H_{11}N$ = 

Bei der Einwirkung von Brommethyl, Jodmethyl [A. W. Hofmann][1]), Chlormethyl (Stas und Groves), Salpetersäuremethyläther [Bardy][2]) auf Anilin oder beim Erhitzen von schwefelsaurem oder von salzsaurem Anilin unter Druck mit Methylalkohol [Bardy][3]) werden die Wasserstoffatome in der Amidogruppe des Anilins durch Methylreste ersetzt. Der Hauptsache nach entsteht hierbei Dimethylanilin und nur verhältnissmässig wenig [0,7 bis 5,3 Proc. nach A. W. Hofmann][4]) Monomethylanilin. Ausserdem bilden sich, besonders wenn zur Darstellung die zuletzt angegebene Methode in Anwendung kommt, noch einige Nebenprodukte, welche unten angegeben sind.

Reines Dimethylanilin entsteht ausserdem durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydroxyd oder dessen Salzen.

Darstellung. Im Grossen bedient man sich zur Darstellung des sogenannten Methylanilins, welches jedoch wesentlich aus Dimethylanilin besteht, jetzt nur der beiden folgenden Methoden. Das Anilin wird entweder mit Chlormethyl behandelt, oder gewöhnlich mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Methylalkohol erhitzt. Die Bereitung mit Salpetersäuremethyläther ist verlassen.

1. Methylanilin aus Anilin und Chlormethyl[5]). Man bringt in einen nicht emaillirten Druckkessel, welcher mit Rührer versehen ist und sich in einem Wasserbade befindet, ein Gemenge von Anilin und so viel Natronlauge oder Kalkmilch, als den Gleichungen:

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,NaOH + 2\,CH_3Cl = 2\,NaCl + 2\,H_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2$$

oder

$$C_6H_5.NH_2 + Ca(OH)_2 + 2\,CH_3Cl = CaCl_2 + 2\,H_2O + C_6H_5N(CH_3)_2$$

entspricht, erhitzt auf 100° und lässt die berechnete Menge Chlormethyl unter fortwährendem Umrühren einströmen. Der Druck darf 6 Atm. nicht übersteigen. Hierauf wird das gebildete Methylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Es enthält gewöhnlich noch circa 5 Proc. Monomethylanilin, ist aber frei von Methyltoluidinen und anderen Nebenprodukten (s. u.).

2. Methylanilin aus Anilin, Salzsäure (resp. Schwefelsäure) und Methylalkohol. Die Operation wird in gusseisernen, emaillirten Druck-

[1]) Ann. (1850) **73**, 91; (1850) **74**, 117; Ber. (1869) **2**, 441. — [2]) Dingl. (1879) **234**, 333. — [3]) Bull. (2) **6**, 502. — [4]) Ber. (1874) **7**, 523; (1875) **8**, 771; (1877) **10**, 195, 588, 591. — [5]) Dingl. (1878) **230**, 354; Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. 157.

kesseln (Autoklaven) oder in gusseisernen, nicht emaillirten, aber mit dünnen, emaillirten Einsatzkesseln versehenen Druckkesseln vorgenommen, welche entweder in einem Oelbade oder über freiem Feuer auf ca. 180 bis 200° erhitzt werden. Die Ansätze aus den verschiedenen Materialien sind in den einzelnen Fabriken nicht gleich. Die Theorie verlangt 93 Thle. Anilin, 100 Thle. rohe Salzsäure oder 129,5 Thle. salzsaures Anilin und 64 Thle. Methylalkohol. Im Allgemeinen wird man wohl immer einen Ueberschuss von Methylalkohol anwenden müssen, um die Bildung der sekundären Base zu vermeiden. Etwa entstandene Ammoniumverbindungen lassen sich eventuell durch trockene Destillation leicht in Dimethylanilin umwandeln. Empfohlen werden z. B. folgende Verhältnisse: 100 Thle. salzsaures Anilin auf 50 bis 80 Thle. Methylalkohol oder 45 Thle. Methylalkohol auf ein Gemenge von 40 Thln. salzsaurem Anilin und 30 Thln. Anilin. Einige wenden auch schwefelsaures Anilin an. Nach Beendigung der Reaktion werden die Basen mit Alkali (Kalkmilch) abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich durch fraktionirte Destillation gereinigt. Der zwischen 198 bis 205° siedende Theil wird besonders aufgefangen und besteht, wie oben angegeben, grösstentheils aus Dimethylanilin.

Nebenprodukte. Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann und C. A. Martius[1]) entstanden beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Methylalkohol bis gegen 300° neben Methyl- und Dimethylanilin eine Reihe von hochsiedenden Basen, welche durch Eintritt der Methylgruppe in den Benzolrest gebildet waren. Es fanden sich:

Dimethyltoluidin	in der Fraktion	. . . . .	209 bis 211°
Dimethylxylidin	„ „ „	. . . . .	218 „ 222°
Dimethylkumidin	„ „ „	. . . . .	240 „ 245°
Dimethylcymidin	„ „ „	. . . . .	255 „ 275°

und Tetramethyldiamidodiphenylpropan (Schmelzp. 83°).

Letztere Base entsteht nach O. Döbner[2]) nur bei der Gegenwart von Aceton in Methylalkohol.

Das Dimethylanilin bildet eine farblose, bei + 0,5° erstarrende und bei 192° siedende Flüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht bei 15°. Es liefert mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur Trimethylphenylammoniumjodid: $C_6H_5.N(CH_3)_3J$, aus dem mit Silberoxyd das Hydroxyd darstellbar ist. Mit Säuren bildet es Salze, welche jedoch meistens nicht krystallisiren. Das Platindoppelsalz bildet entweder wasserfreie, rothgelbe, leicht lösliche Tafeln oder tiefrubinrothe Säulen[3]), denen die Formel $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ zukommt. Das saure ferrocyanwasserstoffsaure Salz ist ein schwer löslicher Niederschlag [E. Fischer][4]). Essigsäureanhydrid mischt sich mit Dimethylanilin, ohne dass Erwärmung eintritt. Das essigsaure Dimethylanilin wird beim Destilliren in seine Komponenten gespalten. Beim Erhitzen von Essigsäure, Dimethylanilin und Chlor-

[1]) Ber. (1871) **4**, 742; (1873) **6**, 345; vergl. L. Sesemann, Ibid. (1873) **6**, 446. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 810. — [3]) Ber. (1883) **16**, 29. — [4]) Ann. (1878) **190**, 184.

zink entsteht ein grüner Farbstoff. Wird Dimethylanilin mit Salzsäure auf eine höhere Temperatur erhitzt, so geht es in Methylanilin, schliesslich in Anilin und Chlormethyl über. Jodäthyl addirt sich zu Dimethylanilin und liefert dieselbe bei 126° schmelzende Ammoniumverbindung, welche auch aus Methyläthylanilin und Jodmethyl entsteht, und die sich bei der trockenen Destillation in Jodäthyl und Dimethylanilin spaltet (Claus und Howitz). Mischt man Dimethylanilin (60 Thle.) und Jodmethyl (71 Thle.) zusammen, so vereinigen sich diese beiden Körper schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen glatt zu dem gut krystallisirenden Trimethylphenylammoniumjodid: $C_6H_5.N(CH_3)_4J$. Bromamyl [1]) liefert bei 20stündigem Erhitzen mit Dimethylanilin auf 150 bis 160° Methylamylanilin (Siedep. 257°) und Brommethyl. Von Chlorkalk wird es nur schwach gelblich gefärbt. Salpetrige Säure führt das salzsaure Dimethylanilin in das gelb gefärbte salzsaure Nitrosodimethylanilin über, welches sich in Krystallen ausscheidet, wenn die Lösung concentrirt ist. Von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird es nicht verändert (Unterschied von Monomethylanilin). Beim Durchleiten durch glühende Röhren erhielt Nietzki [2]) Ammoniak, Blausäure, Benzol, Karbazol, der Hauptsache nach (25 Proc.) aber Benzonitril. Das Dimethylanilin liefert mit verschiedenen Reagentien leicht Kondensationsprodukte. Von diesen mögen die wichtigsten hier angeführt sein. Lässt man Methylenchlorid, Chloroform, Vierfachchlorkohlenstoff [Hanhart] [3]), Methylenjodid [O. Döbner] [4]), Trichlormethylsulfochlorid [Michler und Moro] [5]) oder Methylal [O. Fischer] [6]) auf Dimethylanilin einwirken, so entsteht das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Mit dem Trichlormethylsulfochlorid: $CCl_3.SO_2Cl$, entsteht daneben Tetramethyldiamidobenzophenon. Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird nach W. Michler und F. Salathé [7]) auch beim Zusammenbringen von Dimethylanilin mit α-Naphtalinsulfochlorid gebildet neben α-Naphtyldimethylamidophenylsulfon: $C_{10}H_7.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, welches beim Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure zurückbleibt.

Dieses Sulfon ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 91°; es ist dadurch bemerkenswerth, dass es beim Eintragen in rauchende Salpetersäure in Pentanitrodimethylanilin: $C_6(NO_2)_5.N(CH_3)_2$, übergeht, welches unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löslich ist und bei 127° schmelzende Krystalle bildet; daneben entsteht Nitronaphtalinsulfosäure.

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 620, 983. — [2]) Ber. (1877) **10**, 474. — [3]) Ber. (1879) **12**, 680. — [4]) Ibid. (1879) **12**, 812. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 1169. — [6]) Ibid. (1879) **12**, 1689; Ann. (1881) **206**, 117. — [7]) Ber. (1879) **12**, 1789.

Furfurol liefert eine bei 83° schmelzende Base: $C_{21}H_{24}N_2O$ [O. Fischer][1]), Benzhydrol und Phosphorsäureanhydrid oder Benzophenonchlorid bildet mit Dimethylanilin Dimethylamidotriphenylmethan [O. Fischer][2]). Chloral[3]) erzeugt mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink Dekamethylpenta-amidopentaphenyläthan (Schmelzp. 184°): $C_{42}H_{51}N_3 = \begin{matrix} HC=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \\ | \\ C\equiv[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 \end{matrix}$ und Dimethylamidophenyloxytrichloräthan (Schmelzpunkt 111°): $CCl_3.C(OH)H.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Aus Dimethylanilin und Phosgen entsteht zunächst das Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}COCl \\ N(CH_3)_2\end{cases}$, aus welchem bei einem Ueberschuss von Dimethylanilin und unter dem Einfluss höherer Temperatur Tetramethyldiamidobenzophenon hervorgeht. Bei Gegenwart von Kondensationsmitteln bildet sich durch Hinzutritt eines dritten Moleküls Dimethylanilin Hexamethylpararosanilin. Dieser Farbstoff kann auch erhalten werden, wenn man Perchlorameisensäureäther: $CClO_2.CCl_3$, Chlorpikrin: $C(NO_2)Cl_3$, oder Perchlormethylmercaptan: $CCl_3.SCl$, auf Dimethylanilin einwirken lässt.

Aceton liefert in Gegenwart von Chlorzink bei 150° eine bei 83° schmelzende Base: $C_{19}H_{26}N_2 = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\Big\}C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$, welche auch im Grossen bei der Dimethylanilindarstellung aus salzsaurem Anilin und Methylalkohol auftritt, falls letzterer Aceton enthält [O. Döbner][4]). Benzotrichlorid liefert mit Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink den als Malachitgrün bekannten Farbstoff, welcher im Grossen aber jetzt meistens durch Oxydation des aus Bittermandelöl, Chlorzink und Dimethylanilin entstehenden Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellt wird. Derselbe Farbstoff kann nach O. Fischer[5]) auch beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden; er entsteht wohl auch nach Tust[6]) bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylanilin in Gegenwart von Kupferchlorür oder anderen Oxydationsmitteln. Hingegen liefert Benzoylchlorid mit Dimethylanilin allein kein Malachitgrün, sondern das bei 63° schmelzende Benzoylmethylanilin [Hess][7]). Benzoësäure (1 Mol.) und Dimethylanilin (1 Mol.) wird beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 951; Ann. (1881) **206**, 141. — [2]) Ber. (1878) **11**, 951; (1879) **12**, 1690; Ann. (1877) **187**, 198; Ann. (1881) **206**, 113. — [3]) Ber. (1878) **11**, 951, 2095; (1885) **18**, 1516; (1886) **19**, 365; Ann. (1881) **206**, 119. — [4]) Ber. (1879) **12**, 810. — [5]) Ber. (1878) **11**, 592; (1879) **12**, 797; (1880) **13**, 809. — [6]) Engl. Patent vom 16. Mai 1878. — [7]) Ber. (1885) **18**, 686; vergl. dagegen Ber. (1876) **9**, 1901.

180 bis 200° in Monobenzoyldimethylanilin verwandelt [O. Fischer][1]). Analog wie Bittermandelöl erzeugt auch Kuminol[2]) mit Dimethylanilin eine bei 118 bis 119° schmelzende Base: $C_{26}H_{32}N_2$. Auch können der Meta- und Para-nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin kondensirt und in die entsprechenden Nitrobittermandelölgrüne verwandelt werden; von diesen liefert jedoch nur die Paraverbindung Methylviolett. Benzaldehyd-*m*-sulfosäure kondensirt sich mit Dimethylanilin zu der Sulfosäure des Leukomalachitgrüns. Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und wasserentziehende Mittel wie Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink liefern nach O. Fischer[3]) mit Dimethylanilin (2 Mol.) beim Erhitzen anfänglich auf dem Wasserbade, dann bei 120 bis 125° wesentlich Dimethylanilinphtaleïn. Hingegen entstehen aus Phtalylchlorid, Dimethylanilin und Chlorzink neben Dimethylanilinphtaleïn und Tetramethyldiamidodiphenylmethan grössere Mengen von Phtalylgrün: $C_{24}H_{24}N_2O_2 . HCl$. Aus Salicylchlorid, Dimethylanilin und etwas Zinkstaub entsteht nach O. Fischer[4]) ein grüner Farbstoff: $C_{30}H_{33}N_2ClO_6$ oder $C_{30}H_{35}N_2ClO_6$, der in Aether und Wasser unlöslich, in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Chloroform löslich ist. Das Dimethylanilin kondensirt sich auch mit Vanillin[5]) und Paraoxybenzaldehyd[6]). Die aus diesen Kondensationsprodukten entstehenden Farbstoffe zeigen eine eigenthümliche Dichromasie. Phenylglyoxylsäure verhält sich nach Homolka[7]) wie Benzaldehyd. Nach demselben liefert auch Brenztraubensäure einen basischen Körper. Auch Isatin liefert Kondensationsprodukte. Mit Phenanthrenchinon entsteht in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. von Phosphorchlorür, ein blauer Körper. Jodoform liefert beim Erhitzen etwas Methylviolett.

Bei allen diesen Kondensationen wird in dem Dimethylanilin dasjenige Wasserstoffatom des Benzolrestes vertreten, welches sich zu der methylirten Amidogruppe in der Parastellung befindet. Daher wirkt Bittermandelöl weder auf Para-nitrodimethylanilin noch auf Para-bromdimethylanilin ein; auch nicht auf Dimethyl-para-toluidin, während es mit Dimethyl-*m*-toluidin eine bei 109° schmelzende Base, $C_{25}H_{30}N_2$, erzeugt [O. Fischer][8]).

Gelind oxydirende Mittel, wie Chloranil [Greiff][9]), Braunstein und Schwefelsäure bei 30 bis 40° [E. und O. Fischer][10]), Kupferchlorid [Lauth[11]]), Kupfersalze und chlorsaures Kali in schwach

---

[1]) Ann. (1881) **206**, 88. — [2]) Ber. (1879) **12**, 1688; Ann. (1881) **206**, 139; Ber. (1880) **13**, 786. — [3]) Ann. (1881) **206**, 92; Ber. (1876) **9**, 1753; (1879) **12**, 1691; vergl. ibid. (1877) **10**, 952; (1881) **14**, 2526. — [4]) Ber. (1877) **10**, 954. — [5]) Ber. (1884) **17**, 1895. — [6]) Ber. (1881) **14**, 2523. — [7]) Ber. (1885) **18**, 988. — [8]) Ber. (1880) **13**, 807. — [9]) Ber. (1879) **12**, 1610; Meister, Lucius u. Brüning, D. R.-P. vom 24. Juni 1879 (Nr. 8251); Ber. (1881) **14**, 1952. — [10]) Ibid. (1878) **11**, 2099. — [11]) Monit. scientif. 1861, 336; A. W. Hofmann, Ber. (1876) **9**, 359.

saurer Lösung etc., verwandeln das Dimethylanilin in Methylviolett. In ähnlicher Art wirkt nach Hassencamp[1]) Benzolsulfochlorid. Brom bildet mit Dimethylanilin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung Substitutionsprodukte und zwar zunächst *p*-Monobromdimethylanilin [Weber][2]). Durch einen Ueberschuss von Brom und Erhitzen des Reaktionsproduktes entsteht neben Naphtalin Monobrommethylviolett [Brunner und Brandenburg][3]). Chromsäure färbt Dimethylanilin erst gelbbraun, dann blau. Jodsäure giebt zuerst eine schwache, dann intensiver werdende violette, schliesslich braune Färbung. Von Salpeter-Schwefelsäure wird es röthlichbraun gefärbt [Monnet, Reverdin und Nölting][4]). Wird Dimethylanilin mit 3 bis 4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 210° erhitzt, so entsteht Tetramethylbenzidin [W. Michler und S. Pattinson][5]). Beim Nitriren von Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung entsteht nach Groll der Hauptsache nach *m*-Nitrodimethylanilin neben wenig der isomeren *p*-Verbindung.

Erwärmt man eine Mischung von etwa 20 g Persulfocyansäure[6]) und 30 g Dimethylanilin, so wird die Säure gelöst, bei weiterem Erhitzen findet eine lebhafte Gasentwickelung statt und die Masse färbt sich dunkelgrün. Sie enthält das bei 168° schmelzende Sulfocyanat des Tetramethylthioanilins: $C_{16}H_{20}N_2S.CSNH$. Die letztere Base, welcher die Konstitution: $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2S$, zukommt, schmilzt bei 125° und bildet ein charakteristisches Pikrat. Dieselbe Base bildet sich nach Rathke auch neben Hexamethyl-*p*-rosanilin und dessen Leukoverbindung durch Einwirkung von Perchlormethylmercaptan auf Dimethylanilin. Schwefel wird in der Hitze von Dimethylanilin leicht gelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Beim Kochen einer Lösung von Schwefel in Dimethylanilin mit Chlorzink entsteht eine blaue Verbindung.

Erkennung, Handelsprodukt und Bestimmung.

Das Dimethylanilin charakterisirt sich durch seinen Siedepunkt, sein specifisches Gewicht, die Bildung von Methylviolett mit Kupferchlorid (resp. Kupfersalzen und chlorsaurem Kali in schwach saurer Lösung), die Bildung von Nitrosodimethylanilin und Ueberführung des letzteren in Methylenblau mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid. Das reine Dimethylanilin erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid nicht, sondern erfährt sogar eine Abkühlung. Das technische Dimethylanilin, gewöhnlich einfach

[1]) Ber. (1879) **12**, 1275. — [2]) Ber. (1877) **10**, 760. — [3]) Ber. (1877) **10**, 1845; (1878) **11**, 697. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 2282. — [5]) Ibid. (1881) **14**, 2162. — [6]) Tursini, Ber. (1884) **17**, 586; Rathke, Ber. (1886) **19**, 397.

Methylanilin genannt, wird in grosser Menge zur Darstellung von Methylviolett, Bittermandelölgrün, Methylenblau, Meldola's Blau, Methylorange etc. bereitet. Es ist gewöhnlich fast rein, enthält aber bisweilen etwas Anilin, Monomethylanilin, Monomethyltoluidin oder die oben erwähnten Nebenprodukte. Verdünnte Schwefelsäure giebt bei Gegenwart von Anilin einen Niederschlag von schwefelsaurem Anilin. Anilin und die Nebenprodukte mit Ausnahme von Monomethylanilin werden bei der Destillation von Methylanilin durch den niedrigeren resp. höheren Siedepunkt erkannt. Anilin und Monomethylanilin werden durch Essigsäureanhydrid nachgewiesen. Ein gutes Produkt darf sich bei der Mischung mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid nicht erwärmen. Man wendet von jeder Substanz circa 4 ccm an. Jedem Grade, um welchen die Temperatur sich erhöht, entspricht etwa ein Gehalt von $^1/_2$ Proc. Monomethylanilin. Man kann auch nach A. W. Hofmann [1]) dieselbe Probe Methylanilin zuerst auf Anilin und dann auf Monomethylanilin prüfen. Zu diesem Behuf wird das Oel in Aether aufgelöst und so lange vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Anilin. Von demselben wird abfiltrirt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand wird mit Essigsäureanhydrid gekocht. Dabei geht das etwa vorhandene Monomethylanilin in Acetmethylanilin über. Bei der Destillation siedet das unangegriffene Dimethylanilin zuerst (bei 192°), erst zum Schluss geht (bei 245°) das Acetmethylanilin über.

Eine andere Methode zur Prüfung von Dimethylanilin auf Monomethylanilin wurde von E. Nölting und J. Boas Boasson [2]) vorgeschlagen. Dieselbe beruht darauf, dass salpetrige Säure das salzsaure Monomethylanilin in das nicht basische, in Aether lösliche Methylphenylnitrosamin: $C_6H_5.N(NO)CH_3$, überführt, während sie das salzsaure Anilin in salzsaures Diazobenzol und das salzsaure Dimethylanilin in das salzsaure Salz des Nitrosodimethylanilins: $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$, welche sich aus wässeriger Lösung nicht mit Aether extrahiren lassen, umwandelt. Nach dieser Methode lässt sich noch 1 Proc. Monomethylanilin im technischen Dimethylanilin mit Sicherheit nachweisen. Bei der Ausführung des Versuches löst man nach R. Nietzki 30 g Dimethylanilin in 80 g koncentrirter Salzsäure und etwa $^1/_2$ Liter Wasser. Bei guter Kühlung lässt man eine wässerige Lösung von 38 g Natriumnitrit hinzufliessen und schüttelt nach einiger Zeit wiederholt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether durch Verdunsten verjagt, das rückständige

---

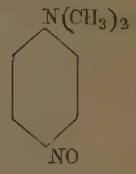
[1]) Ber. (1877) **10**, 591. — [2]) Ber. (1877) **10**, 795; vergl. Ann. (1878) **190**, 150.

Oel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Menge des gefundenen Nitrosamins giebt, mit 0,786 multiplicirt, die Menge des Monomethylanilins.

Bei der Analyse einiger technischer Präparate wurden folgende Resultate erhalten:

Nr.	Specif. Gewicht bei 15°	Erwärmung mit Essigsäure-anhydrid	Es gingen von 100 ccm über bis		
			191	192	193
1	0,960	— 0,5°	6	94	—
2	0,961	— 0,5°	2	76	90
3	0,961	0°	2	90	—
4	0,961	0,5°	15	80	90
5	0,958	1°	3	91	—
6	0,960	2°	4	90	—

Nr. 1 war durch Destillation von Tetramethylammoniumchlorid erhalten worden.

Nitrosodimethylanilin[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]N.(CH_3)_2\\[4]NO\end{cases}$ = 

,

bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin.

Darstellung. 1. 50 Thle. Dimethylanilin, 100 Thle. koncentrirte Salzsäure und 600 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol werden gemischt, mit Eis abgekühlt und mit 75 Thln. Amylnitrit von 0° versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Filter, saugt gut ab und wäscht mit Aether-Alkohol nach. Man erhält so fast quantitativ reines salzsaures Nitrosodimethylanilin. 2. Nach dem deutschen Patent 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wendet man eine kalte Lösung von Dimethylanilin (10 kg), koncentrirter Salzsäure (30 kg) und Wasser (200 Liter) an, welche mit einer Auflösung von Natriumnitrit (5,7 kg) in Wasser (200 Liter) nach und nach unter Umrühren versetzt wird. 3. Die letzte Vorschrift

[1]) Ann. (1874) **7**, 810, 963; (1875) **8**, 616; (1879) **12**, 522, 1822; Compt. rend. (1880) **91**, 570.

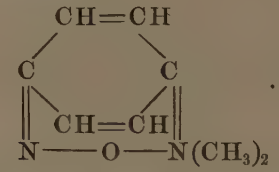
eignet sich mehr zur Darstellung einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, welche sodann weiter, z. B. auf die Base oder auf Methylenblau verarbeitet werden soll. Handelt es sich jedoch darum, festes salzsaures Nitrosodimethylanilin zu erhalten, so muss die Lösung des Dimethylanilins in Salzsäure viel koncentrirter gehalten werden. Um die Reaktion zu mässigen, wirft man Eisstücke in die Flüssigkeit. Das sub c) bei Amidodimethylanilin angeführte Recept ist z. B. für diesen Zweck ganz geeignet.

Die aus dem salzsauren Salz durch kohlensaures Kali in Freiheit gesetzte Base scheidet sich in grünen Blättern ab, welche zur Reinigung mit Aether extrahirt und durch Verdunsten des Aethers wieder abgeschieden werden. Man erhält sie so in grossen, grünen, bei 92° schmelzenden Blättern, die mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Ihre Salze bilden gelbe Nadeln, das salzsaure Salz schmilzt bei etwa 177°.

Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Nitrosodimethylanilin quantitativ Nitrosophenol und Dimethylamin:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\[4]NO\end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases}[1]O\\[4]N.ONa\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}NH.$$

Auf Grund dieser Reaktion geben Roscoe und Schorlemmer in ihrem ausführlichen Lehrbuch der Chemie dem Nitrosodimethylanilin die Konstitutionsformel:



Oxydationsmittel verwandeln das Nitrosodimethylanilin in das bei 163° schmelzende *p*-Nitrodimethylanilin, welches auch neben der hauptsächlich gebildeten Metaverbindung (Groll) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylanilin [Schraube[1]), Weber][2]) und durch Erhitzen von *p*-Chlornitrobenzol mit Trimethylamin [Leymann][3]) erhalten wird. Verdünnte Salpetersäure führt das Nitrosodimethylanilin in Dinitrodimethylanilin (Schmelzp. 73,5°) über, das auch aus Dimethylanilin und Salpetersäure entsteht [Weber, Mertens[4]), Wurster][5]). Durch alkoholisches Kali wird Nitrosodimethylanilin beim Erwärmen in Tetramethyldiamidoazoxybenzol verwandelt. Reduktionsmittel, wie Zinn, Eisen oder Zink und Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, führen es in Amidodimethylanilin über. Behandelt

---

[1]) Ber. (1875) **8**, 621. — [2]) Ibid. (1877) **10**, 761; vergl. auch Wurster, ibid. (1879) **12**, 528 und vergl. Ber. (1884) **17**, 268. — [3]) Ber. (1882) **15**, 1234. — [4]) Ibid. (1877) **10**, 995. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 1806.

man Nitrosodimethylanilin oder deren Salze mit alkalischen Schwefelmetallen, so scheidet sich nach dem erloschenen Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Nr. 25 240 eine Base von sehr widerlichem Geruch ab. Mit Pyrogallussäure oder Karbazol entstehen blaue Farbstoffe. Beim Erwärmen mit Anilin, Paratoluidin, Dimethylanilin, Phenol entstehen schön krystallisirende Substanzen; mit *m*-Phenylendiamin und Meta-toluylendiamin bilden sich die als Neutralviolett und Neutralroth [1]) bekannten Farbstoffe. Mit α- und β-Naphtol und salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhielt Meldola [2]) blaue Farbstoffe.

Das Verhalten von Nitrosodimethylanilin gegen Cyankalium wurde von E. Lippmann und F. Fleissner [3]) studirt. Wird 1 Mol. Cyankalium mit 2 Mol. Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs dunkelgrüne Lösung eine goldbraune Farbe angenommen hat, so entsteht unter Entweichen von Ammoniak und Dimethylamin das bei 221 bis 222° schmelzende Cyanhydrin des Nitrosodimethylanilins: $\left[C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases}\right]_2NCH$.

Wird Nitrosodimethylanilin mit koncentrirter Salzsäure gekocht, so entsteht nach einem bereits erloschenen Patente von R. Möhlau [4]) ein Gemenge von Amidodimethylanilin mit Chlorverbindungen desselben. Letztere sind über 260° siedende Flüssigkeiten. Durch Kochen einer Lösung von 14 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 8,5 Thln. Dimethylanilin in 45 Thln. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,16 wird nach einem andern, schon erloschenen Patent von R. Möhlau [5]) unter Abspaltung von Wasser eine von dem Entdecker Rubifuscin genannte Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_3$ gebildet, welche in orangerothen, feinen Nadeln oder goldglänzenden, braunrothen Prismen krystallisirt. Diese Base schmilzt bei 215°.

Nach dem jetzt erloschenen Patente Nr. 14014 (vom 20. Januar 1880) von W. Conrad liefert das Nitrosodimethylanilin (10 Thle.), in einer siedenden Lösung von Alkohol (50 Thle.) mit einer wässerigen Lösung von schwefligsaurem Ammoniak [50 Thle. vom specif. Gewicht 1,24 mit 38,6 Proc. $(NH_4)_2SO_3$], das Ammoniaksalz einer Sulfosäure, welche durch Mineralsäuren in *p*-Amidodimethylanilin und Schwefelsäure gespalten wird. Dieser Säure kommt daher wohl die Konstitution $C_6H_4N(CH_3)_2.NH.SO_3H$ zu, und ist sie ein Analogon der später beschriebenen Thionaphtamsäure von Piria.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 931. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 2065. — [3]) Ber. (1885) **18**, Ref. 628. — [4]) D. R.-P. Nr. 33 538 vom 24. Januar 1885 ab, erloschen; vergl. Patentblatt 1885, Nr. 51. — [5]) D. R.-P. Nr. 25 828 vom 28. Juni 1883 ab; Ber. (1883) **16**, 2729, 2857; (1884) **17**, 102.

Lässt man nach einem erloschenen Patente von W. Majert (D. R.-P. Nr. 14581 vom 3. August 1880) Sulfokarbonsäure auf salzsaures Nitrosodimethylanilin einwirken, so tritt ein Molekül der ersteren mit 3 Mol. des letzteren derart in Reaktion, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppen mit je einem Atom Schwefel der Sulfokarbonsäure seinen Platz austauscht:

$$3\,C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + CS_3H_2 = CO_2 + H_2O + 3\,C_6H_4(NS)N(CH_3)_2.$$

Nach dem genannten Patente setzt man zu einer Lösung von 15 Thln. Nitrosodimethylanilin in 40 Thln. Salzsäure und 300 Thln. Wasser unter Umrühren eine zehnprocentige Lösung irgend eines sulfokarbonsauren Salzes so lange hinzu, bis die Flüssigkeit, welche sich vorübergehend rosa färbt, wieder farblos geworden ist.

Nach Oehler (D. R.-P. Nr. 24125 vom 4. Februar 1882) tritt bei der Behandlung einer Lösung von Nitrosodimethylanilin in koncentrirter Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff Schwefel in das Molekül ein. Näheres findet sich über diese Reaktion im zweiten Bande.

m-Nitrodimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]N(CH_3)_2\\[3]NO_2\end{cases}$, wird nach Groll[1]) als Hauptprodukt (Ausbeute 80 bis 85 Proc.) erhalten, wenn man Dimethylanilin in einer Lösung von Schwefelsäure unter Abkühlung nitrirt. Daneben entstehen 25 bis 30 Proc. der isomeren Paraverbindung.

Darstellung. Man löst 200 g Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° B., welche durch eine Kältemischung abgekühlt wird, auf und lässt in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemenge von 193 g Salpetersäure von 38° B. und 600 g Schwefelsäure von 66° B. eintropfen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über + 5° C. steigt. Man überlässt sodann die Mischung vier bis sechs Stunden sich selbst und giesst dieselbe in ca. 10 Liter Eiswasser unter Umrühren. Das *p*-Nitrodimethylanilin scheidet sich dabei in gelben Flocken ab und wird abfiltrirt. Zu dem sauren Filtrat wird so lange Soda zugesetzt, bis die anfangs gelbe Farbe der Ausscheidung in eine rothe übergeht. Sodann filtrirt man von dem gelben Niederschlage (*p*-Nitrodimethylanilin) ab und fällt aus dem Filtrat das *m*-Nitrodimethylanilin mit Soda aus. Dem Niederschlage wird mit Alkohol der Nitrokörper entzogen und letzterer durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Es krystallisirt aus Alkohol in derben, rothen, bei 60 bis 61° schmelzenden Prismen. Durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure geht es in das bei 268 bis 270° siedende *m*-Amidodimethylanilin über. Dasselbe erstarrt noch nicht bei — 15° und bildet mit Salzsäure oder Schwefelsäure gut krystallisirende Salze.

---

[1]) Ber. (1886) 19, 198, 545.

p-Amidodimethylanilin: $C_8H_{12}N_2$ =

Mol.-Gew. 136.

Das unsymmetrische Dimethyl-*p*-Phenylendiamin entsteht durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin [Schraube[1]), Wurster][2]), Nitrodimethylanilin [Weber][3]) oder aus Dimethylanilin dargestellten Azofarbstoffen mit Schwefelwasserstoff, Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure u. s. w.

Die Darstellung geschieht a) nach D. R.-P. Nr. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in folgender Weise. Die, wie oben beschrieben, erhaltene Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin aus 10 kg Dimethylanilin wird in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk und Abzugsvorrichtung für den überschüssigen Schwefelwasserstoff versehenen Holzfass mit

500 Liter Wasser und
50 kg koncentrirter Salzsäure

verdünnt und darauf in dieselbe ein Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die gelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. Während der Reduktion wird die Flüssigkeit vorübergehend roth, zuletzt farblos, und bedeckt sich beim Zutritt von Luft mit einem blauen Schaum. Die Lösung enthält in diesem Stadium salzsaures Amidodimethylanilin und bereits die Leukobase eines schwefelhaltigen Farbstoffs. Statt des Schwefelwasserstoffs kann man sich auch des Schwefelnatriums, Schwefelammoniums oder anderer, durch Salzsäure zersetzbarer Schwefelmetalle bedienen, welche man nach und nach der sauren Flüssigkeit zusetzt. Auf diese Weise erhält man eine Lösung von salzsaurem Amidodimethylanilin, wie sie zur Darstellung von Methylenblau geeignet ist. — b) Geht man von festem salzsaurem Nitrosodimethylanilin aus, so kann man in folgender Weise verfahren. 25 g salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in ein Gemenge von 100 ccm Salzsäure und 25 g Zinn allmälig eingetragen, dabei scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz des *p*-Amidodimethylanilins aus. c) Um das Amidodimethylanilin in fester Form aus dem Dimethylanilin direkt zu erhalten, löst man

500 g Dimethylanilin in
2½ Liter Salzsäure und
5 Liter Wasser und lässt in die mit Eis abgekühlte Lösung eine Lösung von
350 g Natriumnitrit in
1 Liter Wasser einlaufen. Das erhaltene Produkt (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird sodann vorsichtig durch allmäligen Zusatz von

---

[1]) Ber. (1875) 8, 619. — [2]) Ber. (1879) 12, 522, 1803. — [3]) Ber. (1875) 8, 715; (1877) 10, 761.

600 g Zinkstaub (theoretisch 420 g) reducirt, bis die Lösung nur noch hellroth erscheint. Man dampft hierauf die filtrirte Lösung ein, macht nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch (bis das Zinkoxyd wieder in Lösung gegangen) und schüttelt mit Benzol aus. Durch Destillation wird das Benzol von dem Amidodimethylanilin getrennt.

Die Base ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und bildet lange, weisse, bei 41° schmelzende Nadeln. Sie siedet bei 257° und bildet in Wasser leicht lösliche Salze. Ihre Acetylverbindung bildet bei 130° schmelzende Blättchen und siedet bei 355°.

Bei der Einwirkung von Brom entsteht ein rother Farbstoff [Wurster][1]). Wird es in Gegenwart von *m*-Toluylendiamin oxydirt, so bildet sich nach Witt[2]) ein blauer Farbstoff (Toluylenblau, im Handel Neutralroth genannt), der auch aus *m*-Toluylendiamin und Nitrosodimethylanilin erhalten wird. Bei der Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-*p*-phenylendiamin und 2 Mol. Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilin entstehen dem Safranin analoge Farbstoffe. Wird es in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid oxydirt oder nach der Oxydation durch Eisenchlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich Methylenblau. Im letzteren Falle muss Oxydation und Schwefelwaserstoffzusatz schnell auf einander folgen. Aldehyde kondensiren sich nach Nuth mit *p*-Amido-dimethylanilin in analoger Art wie Benzaldehyd mit Anilin und liefern dem Benzylenanilin entsprechende Verbindungen.

Tetramethyl-para-phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_2\\[4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$, wurde von A. W. Hofmann[3]) zuerst dargestellt und später von Wurster[4]) näher untersucht. Es bildet bei 51° schmelzende Blättchen. Sein Siedepunkt liegt bei 260°. Mit Brom geht es in einen blauen Farbstoff über.

Diäthylanilin: $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ =

$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$,

entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkohol unter Druck.

Nach einem Patent von W. Städel (D. R.-P. Nr. 21241 vom 3. Februar 1882 ab) erhält man Diäthylanilin, wenn man bromwasserstoffsaures Anilin mit 1 Mol. und 10 Proc. Ueberschuss Aethylalkohol während 8 bis 10 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt 95 bis 98 Proc. der berechneten Menge. Bei

[1]) Ber. (1879) **12**, 2071. — [2]) Ber. (1879) **12**, 931; (1881) **14**, 2434; D. R.-P. Nr. 15272 vom 6. Nov. 1880. — [3]) Jahresb. 1863, 422. — [4]) Jahresb. (1879) **12**, 527, 2071; vergl. Ber. (1885) **18**, 877.

Anwendung von jodwasserstoffsaurem Anilin erfolgt die Reaktion schon bei 125 bis 130°.

Das Diäthylanilin bildet ein farbloses, bei 213,5° siedendes Oel von 0,936 specifischem Gewicht bei 18°. An der Luft wird es nicht braun gefärbt. Durch salpetrige Säure wird es nach A. Kopp[1]) in Nitrosodiäthylanilin: $C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$, verwandelt, welches aus Aether in grossen, glänzenden Prismen, die bei 84° schmelzen, erhalten werden kann. Letzteres geht beim Kochen mit Alkalien in Nitrosophenol und Diäthylamin über. Durch Oxydation entsteht daraus das bei 77 bis 78° schmelzende Nitrodiäthylanilin, welches auch neben dem *m*-Nitrodiäthylanilin (bei 288 bis 290° siedendes Oel) durch Nitriren von Diäthylanilin[2]) gebildet wird. Gegen Chloral verhält sich das Diäthylanilin analog dem Dimethylanilin (Bössneck).

Das Diäthylanilin vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer bei 102° schmelzenden Ammoniumverbindung[3]): $C_6H_5.N(C_2H_5)_2CH_3.J$, welche auch aus Methyläthylanilin und Jodäthyl erhalten wird. Dieselbe zerlegt sich bei der Destillation mit koncentrirter Kalilauge in Jodäthyl und Methyläthylanilin. Auch mit Benzylchlorid liefert Diäthylanilin eine krystallinische Ammoniumbase.

Brom liefert mit Diäthylanilin ein bei 33° schmelzendes und bei 270° siedendes Bromdiäthylanilin, das in farblosen Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Das Chlorplatinat des Diäthylanilins bildet gelbrothe Krystalle.

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung des sogenannten Brillantgrüns. Die Prüfung des Präparates geschieht durch Bestimmung des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes und durch die Erwärmungsprobe mit Essigsäureanhydrid.

Zwei technische Diäthylaniline, welche sich mit Essigsäureanhydrid nicht erwärmten, zeigten bei der Destillation folgende Resultate. Es gingen über bis:

	I.	II.
212°	3	—
213°	33	7
214°	90	90

Volumprocente.

Methyläthylanilin[4]): $C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$,

entsteht durch Methylirung von Aethylanilin oder Aethylirung von Methylanilin oder am leichtesten, wenn man das aus Diäthylanilin und Jodmethyl

[1]) Ber. (1875) **8**, 621. — [2]) Ber. (1886) **19**, 199, 550. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1324. — [4]) Claus und Howitz, Ber. (1884) **17**, 1325; vergl. A. W. Hofmann, Ann. (1850) **74**, 152.

entstehende Additionsprodukt (Schmelzp. 102°) destillirt. Im letzteren Falle bildet sich daneben Jodäthyl.

Das Methyläthylanilin siedet bei 201°. Bei der Einwirkung von Jodmethyl geht es in ein bei 126° schmelzendes Additionsprodukt von der Formel: $C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\\J\end{cases}$, über, das auch aus Dimethylanilin und Jodäthyl entsteht. Jodäthyl liefert das oben erwähnte Diäthylmethylanilinjodid, das bei 102° schmilzt. Mit Brom entsteht das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, bei 265° siedende Brommethyläthylanilin.

Benzylenanilin[1]): $C_6H_5.N=CH.C_6H_5$,

bildet sich durch Zusammenbringen gleicher Molekule Anilin und Benzaldehyd unter Abspaltung von Wasser. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether und bildet eine bei 42° schmelzende Krystallmasse, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, bei der Destillation übergeht. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in einer Lösung von Anilin entsteht Diamidotriphenylmethan.

Methylbenzylanilin: $C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{cases}$,

soll nach J. H. Stebbins jr.[2]) durch Erhitzen von 1 Mol. Methylanilin mit 2 Thln. Benzylchlorid und nachheriges Destilliren als eine zwischen 317 und 360° siedende Flüssigkeit erhalten werden.

Nach dieser Methode wird — wie auch der angeführte Siedepunkt zeigt — ein sehr unreines Produkt erhalten. Reines Methylbenzylanilin siedet fast unzersetzt bei ca. 310°. Fast denselben Siedepunkt zeigt das Aethylbenzylanilin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}N$. Beide sind ölige Flüssigkeiten, deren Salze nicht krystallisiren.

Methyldiphenylamin[3]): $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CH_3$,

entsteht schon unter 100° ohne Druck bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylamin. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol (Bardy, Girard) bei 250 bis 300° oder von salzsaurem Anilin mit Methylanilin (Girard und Vogt).

---

[1]) Gerhardt und Laurent, Ann. (1850) **76**, 304; Schiff, Ann. (1865) Suppl. **3**, 353; Cech, Ber. (1878) **11**, 246. — [2]) Ber. (1885) **18**, Ref. 270. — [3]) Ch. Bardy, Ber. (1870) **3**, 838; Girard und Vogt, J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 289; Girard, Jahresb. f. 1875, 685; Gnehm, Ber. (1875) **8**, 1043; Gräbe, ibid. (1874) **7**, 49.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von 100 kg Diphenylamin, 68 kg Salzsäure von 1,17 specifischem Gewicht und 24 kg Methylalkohol bei 10 bis 15 Atmosphären Druck etwa 10 Stunden in einem Autoklaven auf 250 bis 300° erhitzt. Nach beendigter Reaktion werden die Basen mit Aetznatron abgeschieden, abgegossen und destillirt. Schliesslich wird das Methyldiphenylamin durch Salzsäure von unangegriffenem Diphenylamin befreit, indem das letztere ein festes, die substituirte Base ein flüssiges Salz bildet, welche durch Filtration trennbar sind. Das salzsaure Methyldiphenylamin wird durch Behandeln mit viel Wasser zerlegt, und die freie Base durch Destillation gereinigt.

Das Methyldiphenylamin bildet ein Oel, das bei 282° siedet. Seine Salze sind unbeständig und werden durch Wasser leicht zerlegt. Von rauchender Salzsäure wird es bei 150° in Chlormethyl und Diphenylamin zersetzt. Salpetersäure verwandelt es in Hexanitrodiphenylamin. Wird es durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Karbazol, Benzol, Anilin, Benzonitril, Blausäure, Grubengas, Wasserstoff und Stickstoff.

Von Oxydationsmitteln wird es leicht in gefärbte Verbindungen übergeführt. So liefert es mit Salpeterschwefelsäure eine Färbung, die der des Kaliumpermanganats ähnlich ist. Durch Arsensäure, salpetersaure Metalloxyde, chlorsaures Kali, Chloranil, Chlorkohlenstoff, Trichlormethylsulfochlorid [1]), Nitrobenzylchlorid [2]) oder Pikrinsäure wird es beim Erwärmen in blaue oder violette Farbstoffe verwandelt. Wird es mit $^1/_2$ Thl. Jod und 2 Thln. chlorsaurem Kali auf 60°, dann auf 100 bis 120° erhitzt, so entsteht ein braunes Produkt von sehr intensivem Färbevermögen. Beim Erhitzen mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff geht es in Methyldiphenylaminblau über, dessen Sulfosäuren als blaue Farbstoffe Verwendung finden. Durch Erhitzen von Methyldiphenylamin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink entsteht eine grüne Schmelze.

Aethyldiphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.C_2H_5$, wird in analoger Weise wie die Methylverbindung erhalten und bildet eine bei 295 bis 297° siedende Flüssigkeit, die mit Säuren unbeständige Salze liefert. Von Salpetersäure wird es violettroth gefärbt. Mit Oxalsäure entsteht ein blauer Farbstoff.

Amyldiphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.C_5H_{11}$, ist eine in Alkohol wenig lösliche, bei 330 bis 340° siedende Flüssigkeit, welche mit Oxalsäure einen blauen Farbstoff liefert.

Benzyldiphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.CH_2.C_6H_5$, wird bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin erhalten und bildet aus Alkohol, Aether

[1]) J. F. Espenschied, D. R.-P. Nr. 14621 vom 28. December 1880; Ber. (1881) **14**, 1733. — [2]) Lembach und Schleicher, D. R.-P. Nr. 14945 vom 21. August 1880; Ber. (1881) **14**, 2317.

oder Benzol krystallisirt schöne Krystalle, die bei 87° schmelzen[1]). Bei der Oxydation mit Chloranil, Arsensäure und Salzsäure etc. wird es in blaugrüne Körper umgewandelt; die Alkalisalze der Sulfosäuren derselben kamen als grüne Farbstoffe unter den Namen Alkaligrün oder Viridin[2]) in den Handel. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in breiten Blättern.

Formodiphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.COH$, entsteht nach Willm und Girard[3]) bei zehn- bis zwölfstündigem Erhitzen von Ameisensäure (3 Thln.) — oder Oxalsäure — mit Diphenylamin (10 Thln.) auf 120 bis 160° und wird nach dem Abdestilliren der überschüssigen Ameisensäure gewonnen.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in prachtvollen, grossen, orthorhombischen Krystallen, die bei 73 bis 74° schmelzen; in luftverdünntem Raume destillirt es bei 210 bis 220°. Schwefelsäure führt es in Kohlenoxyd und Diphenylaminschwefelsäure über; von Kalilauge oder Natriumamalgam wird es in Diphenylamin und Ameisensäure zerlegt. Beim Erhitzen mit dem doppelten Gewichte Oxalsäure bei 110 bis 120° während 24 Stunden liefert es einen blauen Farbstoff, dessen Sulfosäure direkt zum Färben dienen kann.

Derivate des *o*-Toluidins.

Dimethyl-*o*-toluidin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$. Dasselbe erhielt Thomsen[4]), indem er *o*-Toluidin mit Jodmethyl in Trimethyl-*o*-tolylammoniumjodid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]N(CH_3)_2.CH_3J\end{matrix}\right.$, verwandelte und das aus letzterem mit Silberoxyd dargestellte Trimethyl-*o*-tolylammoniumhydroxyd der Destillation unterwarf. Von Nölting und Boasson[5]) wurde es durch zweitägiges Erhitzen von 75 Thln. *o*-Toluidin mit 67 Thln. Methylalkohol und 70 Thln. Salzsäure auf 200 bis 220° bereitet. Es bildet ein farbloses, bei 183° siedendes Oel.

Diäthyl-*o*-toluidin ist ein Oel; siedet bei 208 bis 209° (bei 755 mm Ba.). Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen, rothgelben, rhombischen Tafeln. Das jodwasserstoffsaure Salz[6]) krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in schönen, bei 72 bis 73° schmelzenden Prismen.

Derivate des *m*-Toluidins.

Dimethyl-*m*-toluidin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[3]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$, siedet bei 206 bis 208°, nach Riedel und Wurster[7]) bei 215°.

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 1761. — [2]) Ibid. (1881) **14**, 1385. — [3]) Ber. (1875) **8**, 1195. — [4]) Ber. (1877) **10**, 1586. — [5]) Ibid. (1878) **11**, 2279. — [6]) Ber. (1885) **18**, Ref. 621. — [7]) Ber. (1879) **12**, 1796.

Derivate des *p*-Toluidins.

Dimethyl-*p*-toluidin[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$, destillirt bei 208°.

Diäthyl-*p*-toluidin[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]N(C_2H_5)_2\end{cases}$, siedet bei 227 bis 228°.

Dimethyltoluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]N(CH_3)_2\\[4]NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn man das aus Dimethyl-*m*-toluidin erhaltene salzsaure Nitrosodimethyl-meta-toluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt und bildet lange, weisse, bei 28° schmelzende Nadeln oder Prismen, die bei 270° destilliren. Seine Salze sind in Wasser leicht löslich. Mit Essigsäure liefert es ein bei 158° schmelzendes Acetylderivat. Wird es mit Salzsäure und Methylalkohol erhitzt, so entsteht das bei 260° siedende Tetramethyltoluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]N(CH_3)_2,\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$ welches mit Eisenchlorid in einen blauen Körper übergeht.

Dimethyl-*p*-amidotriphenylmethan: $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$, wird nach O. Fischer[3]) beim Erhitzen von Benzhydrol mit Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink auf 150° oder von Benzophenonchlorid: $(C_6H_5)_2CCl_2$, mit Dimethylanilin hervorgebracht und krystallisirt in farblosen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht in Aether, Ligroïn und Benzol, etwas schwerer in Alkohol löslich und bildet mit Säuren Salze.

Tetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan, Leukobase des Malachitgrüns: $C_{23}H_{26}N_2 = CH\begin{cases}C_6H_5\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$

Zusammens. 83,64 C, 7,88 H, 8,48 N.

Diese Base wird aus Bittermandelöl oder Benzalchlorid und Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink erhalten [O. Fischer][4]):

$$C_6H_5.COH + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{23}H_{26}N_2 + H_2O.$$

Sie entsteht ferner durch Reduktion des Malachitgrüns mit Zink und Salzsäure, aus Diamidotriphenylmethan und Jodmethyl und bei der Destillation von Dimethylanilinphtalin mit Baryt.

Darstellung. 100 Thle. Dimethylanilin und 40 Thle. Bittermandelöl werden unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade nach und nach mit 100 Thln. festem Chlorzink versetzt und längere Zeit erwärmt. Da hierbei

[1]) Ber. (1877) **10**, 1586; (1878) **11**, 2281. — [2]) Ber. (1883) **16**, 31. — [3]) Ibid. (1878) **11**, 951; (1879) **12**, 1690; Ann. (1881) **206**, 113. — [4]) Ber. (1877) **10**, 1624; (1878) **11**, 950; (1879) **12**, 1685; Ann. (1881) **206**, 103, 122; O. Döbner, Ber. (1880) **13**, 2228; Ann. (1883) **217**, 255; Bindschedler und Busch, D. R.-P. Nr. 10410 vom 10. Juni 1879.

häufig eine dicke, zähe Masse entsteht, die nur langsam weiter verändert wird, so ist es vortheilhaft, so viel Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei erhalten wird; dann wirkt die stark koncentrirte Lösung von Chlorzink ebenso gut kondensirend wie das feste Chlorid. Ist der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden, und scheidet sich mit Alkali nur wenig Dimethylanilin ab, so wird das Reaktionsprodukt mit Natronlauge alkalisch gemacht, und unzersetztes Bittermandelöl und Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Erkalten erstarrt die Base (Ausbeute 90 Proc.) bald zu einer krystallinischen harten Masse, welche sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol leicht reinigen lässt.

Eigenschaften. Das Tetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Toluol löslich und bildet entweder aus Alkohol Blättchen, die bei 93 bis 94° schmelzen, oder (aus Benzol) Nadeln, die bei 102° schmelzen. In trockenem Zustande hält es sich in geschlossenen Gefässen unverändert, an der Luft färbt es sich blaugrün. Mit Jodmethyl geht es in ein Jodmethylat: $C_{23}H_{26}N_2 . 2CH_3J$, über, welches in Wasser leicht lösliche, bei 231° schmelzende Blättchen bildet. Salpetersäure verwandelt die Base in ein Hexanitroderivat, das bei 200° schmelzende, goldgelbe Nadeln bildet. Oxydationsmittel [1]) (Braunstein, Bleisuperoxyd, Chloranil, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat) verwandeln die Base in einen grünen Farbstoff, dessen Salze als Bittermandelölgrün, Malachitgrün, Viktoriagrün etc. in den Handel kommen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Tetramethyl-diamidotriphenylmethan Sulfosäuren. Wird es mit koncentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, so entsteht Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin: $C_6H_5 . CO . C_6H_4N(CH_3)_2$.

Salze. Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist eine zweisäurige Base. Ihre Salze werden, besonders in alkoholischen Lösungen, rasch zu Malachitgrün oxydirt.

Das Chlorhydrat: $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl$, bildet koncentrisch gruppirte, farblose, in Wasser sehr lösliche Nadeln, welche beim Versetzen der Lösung der Base in koncentrirter Salzsäure mit Alkohol und Aether erhalten werden; mit Platinchlorid liefert es ein weisses, sich an der Luft etwas grün färbendes Platindoppelsalz: $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Das pikrinsaure Salz: $C_{23}H_{26}N_2 . 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln.

o-Nitro-tetramethyl-di-*p*-amidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[2]NO_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

entsteht durch Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorzink.

Darstellung. 1 Thl. *o*-Nitrobenzaldehyd und 3 bis 4 Thle. Dimethylanilin werden unter allmäligem Zusatz von 1 Thl. Chlorzink unter gutem

[1]) E. und O. Fischer, Ber. (1878) **11**, 1081, 2095; (1879) **12**, 794.

Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Bei Temperaturen über 100° verharzt die Schmelze. Nach beendigter Reaktion wird die Schmelze mit Wasser übergossen, und das unveränderte Dimethylanilin mit Dampf abgetrieben. Der Rückstand wird zuerst durch Dekantiren von der Chlorzinklösung befreit, dann mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht und schliesslich aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol umkrystallisirt [O. Fischer und C. Schmidt][1]).

Der Körper krystallisirt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol in schönen, goldgelben, monoklinen Prismen, welche bei 159 bis 160° schmelzen. Er ist leicht in Benzol, sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich. Von Wasser oder niedrig siedendem Ligroïn wird er kaum gelöst. Im Gegensatz zu den meisten Triphenylmethanderivaten krystallisirt er aus Benzol ohne Krystallbenzol. Durch Oxydation geht er in *o*-Nitro-bittermandelölgrün über. Reduktionsmittel verwandeln die Nitroleukobase in das *o*-Amidotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan.

m-Nitrotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan:

$C_{23}H_{25}(NO_2)N_2 = CH\left\{\begin{matrix}[1]C_6H_4[3]NO_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$, entsteht nach E. u. O. Fischer[2])

bei der Einwirkung von Meta-nitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink und bildet aus Alkohol gelbe, bei 152° schmelzende Prismen, welche ziemlich schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol löslich sind. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Oxydationsmittel verwandeln es in Meta-nitrobittermandelölgrün, dessen Pikrat: $C_{29}H_{26}N_6O_9$, kleine grüne Nadeln bildet. Reduktionsmittel führen das Meta-nitrobittermandelölgrün, sowie die obige Leukobase in *m*-Amidotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan über.

p-Nitrotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan[3]):

$C_{23}H_{25}N_3O_2 = CH\left\{\begin{matrix}[1]C_6H_4[4]NO_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$

wird nach Fischer[3]) bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade oder nach einem Patente von Bindschedler und Busch[4]) durch Nitriren der Leukobase des Bittermandelölgrüns erhalten. Die nach dem ersteren Verfahren gewonnene grünlichgelbe Masse wird wiederholt mit Wasser, später mit etwas verdünnter Salzsäure ausgekocht. Zur vollständigen Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien kocht man dann den Rückstand ein- bis zweimal mit Alkohol aus und krystallisirt die zurückbleibende Masse aus heissem Toluol um, welches mit etwa einem halben Volumen Alkohol vermischt wird. Es bildet schöne, goldgelbe Blätter, die schwer in Alkohol und Ligroïn löslich, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 176 bis 177° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf höhere Temperatur Zersetzung erleidet.

Darstellung. In dem Patente von Bindschedler und Busch sind drei Methoden angegeben worden. 1. 10 Thle. Tetramethyldiamidotriphenylmethan,

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 1889. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 802; vergl. O. Fischer und J. Ziegler, ibid. (1880) **13**, 671. — [3]) Ber. (1881) **14**, 2526. — [4]) D. R.-P. Nr. 17 082 vom 15. April 1881 ab.

3 Thle. Salpetersäure von 65 Proc. HNO_3 werden mit etwas Wasser verdünnt und bei der Temperatur des Wasserbades eingetrocknet. Das entstandene salpetersaure Salz wird nach und nach in 5 Thle. gewöhnlicher, gekühlter Schwefelsäure eingetragen. 2. 10 Thle. Tetramethyldiamidotriphenylmethan werden in 10 Thln. Schwefelsäure gelöst, und in die gut gekühlte Lösung langsam 2,6 Thle. trockener und fein pulverisirter Natronsalpeter eingetragen oder 2,4 Thle. Methylnitrat in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefässe zutröpfeln gelassen. 3. 10 Thle. Tetramethyldiamidotriphenylmethan, 50 Thle. Schwefelsäure von 63° B. werden zusammen bis zur Lösung des ersteren auf ca. 90° erwärmt und nachher wieder abgekühlt. Andererseits wird eine ebenfalls gut gekühlte Mischung von 3 Thln. 65 procentiger Salpetersäure und 10 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure bereitet. Diese Salpeterschwefelsäure lässt man in dünnem Strahle und unter gutem Rühren in die oben beschriebene Lösung der Leukobase einfliessen.

Von Säuren wird der Körper leicht gelöst und bildet farblose Salze. Beim Erhitzen mit Jodmethyl in Holzgeistlösung auf 100° entsteht ein gegen 220° schmelzendes Jodmethylat: $C_{23}H_{25}N_3O_2 + 2CH_3J + H_2O$, welches kleine, schwach gelb gefärbte, in absolutem Alkohol schwer lösliche Nadeln bildet.

Bei der Oxydation der schwefelsauren Lösung des Körpers mit Braunstein entsteht *p*-Nitrobittermandelölgrün. Reduktionsmittel verwandeln ihn in Tetramethyl-para-leukanilin.

o-Amidotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan[1]):
$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[3]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$, entsteht durch Reduktion des *o*-Nitroleukobittermandelölgrüns mit Zinkstaub und Salzsäure. Man reducirt so lange, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen rein weissen Niederschlag liefert. Zur Isolirung fällt man die Leukobase in einem Scheidetrichter mit überschüssigem starkem Ammoniak und schüttelt dann sofort mit Benzol aus. Die mit Stangenkali getrocknete Benzollösung wird nun koncentrirt und mit leicht siedendem Ligroïn etwas Harz gefällt. Die an einem kühlen Orte verdunstende Lösung scheidet dann prächtige, farblose Krystalle der Benzolverbindung ab. Die letztere schmilzt bei 134 bis 135°. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die bei 186° schmelzende Acetylverbindung: $C_{25}H_{29}N_3O$, welche beim Verdunsten ihrer mit etwas Ligroïn versetzten Lösung in diamantglänzenden Krystallen erhalten wird. Wird die Amidoleukobase mit Bleisuperoxyd oder Braunstein und Mineralsäuren oder Eisessig oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht eine blaue Lösung. Syrupförmige Arsensäure erzeugt beim Erhitzen auf 130 bis 150° einen rothbraunen Farbstoff, dessen gelb gefärbte Farbbase in Aether oder Benzol die charakteristische, gelbgrüne Fluorescenz der Chrysaniline zeigt. Durch Oxydation der Acetylverbindung entsteht *o*-Amidobittermandelölgrün.

m-Amidotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan:
$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[3]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$, wird bei der Reduktion von *m*-Nitrotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan erhalten und bildet aus Ligroïn farblose, bei 130°

[1]) Ber. (1884) 17, 1891.

schmelzende Nadeln. Durch Oxydationsmittel entsteht ein grüner Farbstoff. Jodmethyl verwandelt es in ein Jodmethylat, das auch aus Pseudo-paraleukanilin erhalten werden kann.

p-Amido-tetramethyl-di-*p*-amidotriphenylmethan[1]):

$$C_{23}H_{27}N_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Diese Base entsteht bei der Reduktion der Leukobase des *p*-Nitrobittermandelöls in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub, bis Ammoniak vollkommen farblose, krystallinische Flocken abscheidet. Wird hierauf die Base mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag getrocknet, mit Benzol oder Toluol ausgezogen und die Lösung mit Ligroïn vorsichtig versetzt, so scheidet sich zunächst etwas Harz ab; beim Stehen krystallisiren jedoch farblose, sternförmig gruppirte Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden und dann den Schmelzpunkt 151 bis 152° zeigen. In Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich. Mit Jodmethyl wird sie in dasselbe Jodmethylat verwandelt, das auch aus dem *p*-Leukanilin entsteht. Bei der Oxydation in schwach saurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein wird ein violettrother Farbstoff erhalten, der sich aus der Lösung mit Kochsalz oder essigsaurem Natron in violetten Flocken abscheidet. Essigsäureanhydrid liefert ein bei 108° schmelzendes Acetylderivat.

Pentamethyltri-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{24}H_{29}N_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NHCH_3\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Diese nur wenig gekannte Base bildet sich als Hauptprodukt neben der folgenden Verbindung durch Reduktion des Methylvioletts.

Hexamethyl-tri-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{25}H_{31}N_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases},$$

entsteht durch Reduktion des Hexamethylvioletts[2]) oder durch Kondensation von Dimethylamidobenzaldehyd oder von Orthoameisensäureäther mit Dimethylanilin[3]) bei Gegenwart von Chlorzink. Nach einem Patente des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (D. R.-P. Nr. 29964 vom 13. Juni 1884 ab) soll die Base auch durch Einwirkung von Ameisensäure, deren Salzen und Aethern auf Dimethylanilin in Gegenwart von Kondensationsmitteln, besonders Chloraluminium, entstehen.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 800, 2344; (1881) **14**, 2527; (1883) **16**, 708; vergl. Ber. (1882) **15**, 100. — [2]) Ber. (1881) **14**, 1952; (1883) **16**, 709, 2005, 2904, 3044. — [3]) Ber. (1884) **17**, 98; (1886) **19**, 367; vergl. ibid. (1886) **19**, 398.

Dieses Patent hat folgenden Inhalt:

Verfahren zur Darstellung hexalkylirter Leukaniline durch Einwirkung von Ameisensäure, deren Salzen und Aethern auf tertiäre aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Lässt man Ameisensäure oder eines ihrer Salze oder einen Aether derselben auf ein tertiäres aromatisches Amin bei Gegenwart kondensirender Metallsalze einwirken, so entstehen Körper, welche sich als hexalkylirte Leukobasen violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe ausweisen und sich nach bekannten Methoden zu diesen Farbstoffen oxydiren lassen.

Als tertiäre, zu diesem Zwecke geeignete Basen werden angeführt: Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, deren Homologe und Analoge.

Von Ameisensäurederivaten kommen zur Verwendung:

1. Ameisensäure von 100 Proc.

2. Ameisensaure Salze, wie z. B. das Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Zinksalz.

3. Ameisensäureäther, wie z. B. Aethyl-Isobutyl, Amylformiate und deren Homologe. Als kondensirendes Metallsalz soll besonders verwendet werden das wasserfreie Chloraluminium; dasselbe kann indessen durch Chlorzink, wasserfreies Zinnchlorid oder Eisenchlorid ersetzt werden, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

Speciell wird die Darstellung von Hexamethylleukanilin nach diesem Verfahren durch drei Beispiele illustrirt.

Beispiel 1. 3 Thle. Dimethylanilin werden mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Amylformiat gemischt; die Mischung wird allmälig mit 3 Thln. Aluminiumchlorid versetzt. Die Masse färbt sich blau und wird nun 14 bis 20 Stunden auf 100 bis 130° C. erhitzt. Die erhaltene zähflüssige Schmelze wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, und mit Wasserdämpfen das überschüssig angewendete Dimethylanilin abgetrieben. Der Rückstand bildet eine weisse, blätterig krystallinische Masse und besteht zum grössten Theil aus Hexamethylleukanilin, welches nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5.N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH.O.OC_5H_{11} = H_2O + C_5H_{11}.OH + CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2,\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

entstanden ist und durch Oxydationsmittel in ein sehr blaustichiges Violett übergeführt werden kann.

Beispiel 2. Ersetzt man in obiger Vorschrift den Ameisensäureäther durch 1 Thl. Ameisensäure und verfährt im Uebrigen wie angegeben, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH.O.OH = 2\,H_2O + CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

und liefert dieselbe Base.

Beispiel 3. Statt $1\frac{1}{2}$ Thle. Ameisensäureäther oder 1 Thl. Ameisensäure kann man auch $1\frac{1}{2}$ Thle. ameisensaures Zink oder Natron verwenden.

Die Reaktion verläuft in diesem Falle etwas träger und schwieriger nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH.O.ONa = Na.HO + H_2O + CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2.\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$$

Patentanspruch. Die Darstellung hexalkylirter Leukaniline durch Einwirkung von Ameisensäure und deren Salzen und Aethern auf tertiäre aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 173° schmelzenden Blättchen.

Tetra-äthyl-di-*p*-amidotriphenylmethan[1]:

$$C_{27}H_{34}N_2 = C_6H_5.CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(C_2H_5)_2\\[1]C_6H_4[4]N(C_2H_5)_2\end{cases},$$

entsteht durch Reduktion von Brillantgrün oder bei der Kondensation von Benzaldehyd und Diäthylanilin in Gegenwart von Kondensationsmitteln. Bei Anwendung von Chlorzink ist die Temperatur höher als bei der entsprechenden Methylverbindung zu nehmen. Mit wasserfreier Oxalsäure findet die Reaktion am besten bei ca. 140° statt. Die Leukobase ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich und schmilzt bei 62°. Die geschmolzene Leukobase erstarrt viel schwerer, als die entsprechende Methylverbindung. Bei der Oxydation geht sie in Brillantgrün über. Durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure wird sie in das bei 78° schmelzende Benzoyldiäthylanilin: $C_6H_5.CO.C_6H_4N(C_2H_5)_2$, und Diäthylanilin gespalten.

o-Nitrotetra-äthyldi-*p*-amidotriphenylmethan:

wurde von O. Fischer und C. Schmidt[2]) durch Kondensation von 1 Thl. *o*-Nitrobenzaldehyd, 3 bis 4 Thln. Diäthylanilin und 1½ Thln. entwässerter Oxalsäure auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol in triklinen Krystallen, welche die Farbe des Kaliumdichromats besitzen und bei 109 bis 110° schmelzen. Durch Oxydation geht es in ein stark blaues Grün über.

Reduktionsmittel führen den Körper in die entsprechende Amidoverbindung über, welche aus Benzol in schönen, aus weissen Nadeln zusammengesetzten, kugeligen Aggregaten, die bei 136° schmelzen, besteht und welche sich gegen Oxydationsmittel wie die entsprechende Methylverbindung verhält.

Derivate der Naphtylamine.

Dimethyl-α-naphtylamin[3]): $C_{10}H_7.N(CH_3)_2$,

bildet sich durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° oder beim Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin

[1]) O. Döbner, Ann. (1883) 217, 263. — [2]) Ber. (1884) 17, 1893. — [3]) Ber. (1878) 11, 638; (1880) 13, 1348.

mit Holzgeist auf 180°. Es ist eine grün fluorescirende, bei 267° siedende Flüssigkeit, welche nach Petroleum riecht.

Diäthyl-α-naphtylamin: $C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$, bildet sich nach B. Smith[1]) durch etwa achtstündiges Erhitzen von 10 Thln. α-Naphtylamin, 15 Thln. Bromäthyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° und ist ein gelbes, bei 290° siedendes Oel.

Dimethyl-β-naphtylamin[2]): $C_{10}H_7.N(CH_3)_2$,

wird bei der Einwirkung von Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° erhalten und bildet Krystalle, welche bei 46° schmelzen und bei 305° destilliren.

IV. Ammoniumverbindungen.

Werden die tertiären aromatischen Basen, welche ein aromatisches und zwei Radikale der Grubengasreihe enthalten, mit Halogenverbindungen von Alkoholradikalen behandelt, so entstehen die entsprechenden Halogensalze von Ammoniumverbindungen:

$$\underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2} + CH_3Cl = \underset{\text{(Trimethylphenylammoniumchlorid)}}{C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases}}.$$

Die Bildung dieser Verbindungen findet meistens schon in der Kälte statt. Man erhält die Salze als weisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Substanzen. Dieselben werden durch Kalilauge nicht zersetzt, mit feuchtem Silberoxyd gehen sie in Ammoniumhydroxydverbindungen über:

$$\underset{\text{(Trimethylphenylammoniumchlorid)}}{C_6H_5.N(CH_3)_3Cl} + AgOH = AgCl + \underset{\text{(Trimethylphenylammoniumhydroxyd)}}{C_6H_5.N(CH_3)_3.OH}.$$

Aus den Ammoniumhydroxydverbindungen kann man durch Säuren wieder die Salze der Ammoniumverbindungen erhalten.

Unterwirft man die Ammoniumhydroxydverbindungen oder die Salze der Ammoniumverbindungen der trockenen Destillation, so erleiden sie Zersetzung, indem sie in tertiäre Basen und Alkohole resp. Halogenverbindungen von Alkoholen zerfallen:

$$C_6H_5.N(CH_3)_3OH = CH_3.OH + C_6H_5.N(CH_3)_2,$$
$$C_6H_5.N(CH_3)_3Cl = CH_3.Cl + C_6H_5.N(CH_3)_2.$$

[1]) Ber. (1882) 15, 1579. — [2]) Ber. (1880) 13, 2054.

Vierzehntes Kapitel.

Pyridinbasen. — Pyridine, Chinoline, Chinaldine, Akridine.

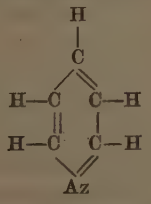
V. Pyridinbasen[1]).

In allen Pyridinbasen ist, wie bereits S. 272 erwähnt wurde, eine eigenthümliche, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehende Atomgruppirung vorhanden, welche durch das Schema:

ausgedrückt und jetzt gewöhnlich als Pyridinring bezeichnet wird. Die Konstitution des einfachsten Repräsentanten der zahlreichen Pyridinbasen, die des Pyridins: C_5H_5N, erinnert daher an die des Benzols: C_6H_6. Das Pyridin kann nach W. Körner[2]) als ein Benzol

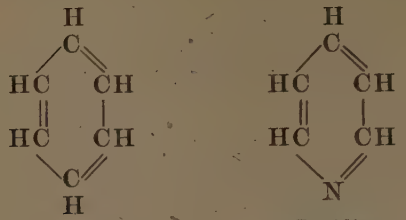
---

[1]) W. Königs, Studien über die Alkaloide; München 1880. S. Metzger, Pyridin, Chinolin und deren Derivate, Braunschweig 1885. — [2]) Giornale dell' Accademia di Scienze Economiche Naturali di Palermo, Jahrgang 1869 (Bd. V) findet sich ein offener Brief von Körner an Cannizzaro, vom 20. April 1869, in welchem es heisst: L'isomérie qui existe entre l'aniline et la picoline est complètement inexpliquée jusqu'ici. Qu'il me soit permis de représenter ici au moyen d'une formule une idée que jè m'avais faite sur la constitution de la pyridine et qui ne me parait pas sans intérêt. Voici cette formule:



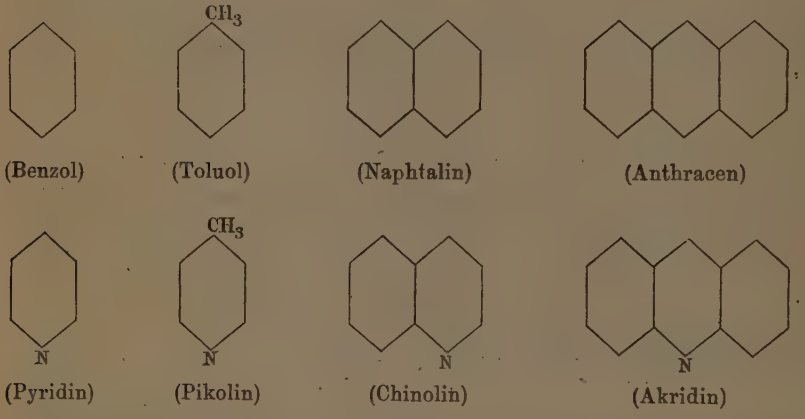
Non seulement cette manière de voir rend compte de la transformation de la naphtaline en pyridine, observée par M. Perkin et de la préparation de cette base par déshydration du nitrate d'amyle réalisée par M. M. Chapmann et Smith, mais elle explique aussi pourquoi cette série commence par un terme à cinq atomes de carbone. — Vergl. Ann. (1870) **155**, 282, 321.

aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist:



Benzol Pyridin

In ganz analoger Weise, wie sich von dem Benzol die homologen Kohlenwasserstoffe Toluol, Xylol und die Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Benzolkernen ableiten, sind die gesammten Pyridinbasen Abkömmlinge des Pyridins. Dieses ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung:



(Benzol) (Toluol) (Naphtalin) (Anthracen)

(Pyridin) (Pikolin) (Chinolin) (Akridin)

Auch in ihrem Verhalten erinnern die Pyridinbasen sehr an die Benzolderivate, besonders insofern als der Pyridinkern eine ähnliche und öfters sogar grössere Beständigkeit wie der Benzolkern zeigt. Da nun in diesen Basen eine sehr charakteristische geschlossene Kette von fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom vorhanden ist, so können sie nicht mehr recht zu den Fettkörpern, den Abkömmlingen des Methans, gerechnet werden, ebenso wenig aber auch zu den aromatischen Substanzen, den Abkömmlingen des Benzols, da in ihnen die charakteristische Atomgruppirung von sechs Kohlenstoffatomen fehlt.

Hieraus geht hervor, dass die landläufige Eintheilung der organischen Substanzen in Fettkörper und aromatische Substanzen den Thatsachen nicht entspricht.

Dieses Princip lässt sich übrigens auch durch die zahlreichen neuen Untersuchungen über die Laktone, das Thiophen, das Pyrrol, Indol und die S. 273 genannten Basen Cinnolin und Chinoxalin nicht mehr festhalten, und ist es nunmehr an der Zeit, die organischen Verbindungen in anderer Weise zu gruppiren. Ob es aber ausreichen wird, alle Substanzen, in welchen sich charakteristische Ringverbindungen (Benzolring, Thiophenring, Pyridinring, Laktonring) vorfinden, ohne Rücksicht darauf, ob die ringförmig verbundenen Atome gleichartig oder verschieden sind, in eine grosse Klasse einzurangiren und zum Unterschiede davon die Substanzen mit gewissermaassen zweigförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome in eine zweite grosse Klasse zu vereinigen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben [1]).

Bildung. 1. Eine grosse Anzahl von Substanzen, welche eine ringförmige Anordnung von Kohlenstoffatomen mit einem Stickstoffatom besitzen und welche zu den nun folgenden Pyridinbasen gehören oder denselben nahe verwandt sind, entstehen durch Abspaltung von Wasser aus Orthoamidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche eine längere sauerstoffhaltige Seitenkette besitzen. Die dabei erhaltenen Kondensationsprodukte werden häufig als innere Anhydride bezeichnet. A. Baeyer und O. R. Jackson [2]) machten darauf aufmerksam, dass diese Wasserabspaltung besonders leicht dann eintritt, wenn das zweite oder dritte Kohlenstoffatom von dem Benzolkern aus gerechnet mit Sauerstoff resp. mit Wasserstoff und Sauerstoff eine Alkohol-, Aldehyd-, Keton- oder Karboxylgruppe bildet.

Derartige Kondensationsprodukte sind z. B. folgende:

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO(OH)\\[2]NH_2\end{cases}$ $-H_2O=C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.C(OH)\\[2]N=\end{cases}$,

(*o*-Amidophenylessigsäure) (Oxindol)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH).CO(OH)\\[2]NH_2\end{cases}$ $-H_2O=C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH).C(OH)\\[2]N=\end{cases}$,

(*o*-Amidomandelsäure) (Dioxindol)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO(OH)\\[2]NH_2\end{cases}$ $-H_2O=C_6H_4\begin{cases}[1]CO.COH\\[2]N=\end{cases}$,

(*o*-Amidophenylglyoxylsäure) (Isatin)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH(OH)\\[2]NH_2\end{cases}$ $-H_2O=C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH\\[2]NH-\end{cases}$,

(*o*-Amidostyrolalkohol) (Indol)

---

[1]) Vergl. Baeyer, Ber. (1884) **17**, 960. Ueber die Konstitution der Pyridinbasen siehe ausserdem Ber. (1884) **17**, 2870. — [2]) Ber. (1880) **13**, 123.

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO(OH)\\[2]NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.C(OH)\\[2]N\end{cases}$,
(*o*-Amidohydrozimmtsäure) (Hydrokarbostyril)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH.CO(OH)\\[2]NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH.C(OH)\\[2]N\end{cases}$,
(*o*-Amidozimmtsäure) (Karbostyril)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH.COH\\[2]NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH.CH\\[2]N\end{cases}$,
(*o*-Amidozimmtaldehyd) (Chinolin)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2-CO-CH_3\\[2]NH_2\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}[1]CH=C.CH_3\\[2]NH\end{cases}$.
(*o*-Amidobenzylmethylketon) (Methylketol)

Auf derartigen Kondensationen beruhen auch zahlreiche Synthesen von Pyridinbasen aus primären Aminen und Aldehyden, Ketonen und mehratomigen Alkoholen, resp. den aus letzteren sich bildenden Aldehyden in Gegenwart von Kondensationsmitteln [1]). Auch die Entstehung der Pyridinbasen durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen [Knochen [2]) Steinkohle] ist hierauf zurückzuführen.

2. Andererseits können Pyridinbasen auch aus ihren Derivaten erhalten werden. Die Pyridin- und Chinolinkarbonsäuren zerlegen sich bei der Destillation mit Kalk analog wie Benzolkarbonsäuren in Pyridin, resp. Chinolin und Kohlensäure. Ferner liefern die als Abkömmlinge der Chinolinbasen zu betrachtenden Alkaloïde der Chinarinde durch trockene Destillation mit Aetzkali Chinolin und Derivate desselben.

3. Eine bestimmte Klasse von Chinolinbasen, die sogenannten Akridine [3]), entstehen durch Erhitzen von Diphenylamin und ähnlichen sekundären Aminbasen mit organischen Säuren oder deren Derivaten bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Die unten beschriebenen Pyridinbasen sind in folgende Klassen eingetheilt:

a) Pyridine,
b) Chinoline,
c) Chinaldine,
d) Akridine.

Die Pyridine enthalten den Pyridinkern nur einmal.

Die Chinoline können als Derivate des Naphtalins angesehen werden, in welchen eine α-CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Sie enthalten

---

[1]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 1833; (1884) **17**, 1712, 1720; (1884) **18**, Ref. 191; J. pr. Ch. (1884) N. F. **31**, 47. — [2]) Weidel und Ciamician, Ber. (1880) **13**, 85. — [3]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 1802; (1884) **17**, 1508, 1590, 2029; (1885) **18**, 1444.

also einen Benzolkern und einen Pyridinkern und werden hauptsächlich in der Art dargestellt, dass man Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrokörpern (am besten Nitrobenzol [1]) auf primäre aromatische Amine einwirken lässt. Aus dem Glycerin entsteht wahrscheinlich zunächst Akroleïn: $CH_2 = CH.COH$, welches sich mit den primären Basen zu den Chinolinen kondensirt. In analoger Weise erfolgt die Bildung des Trichlorchinolins: $C_9H_4NCl_3$, durch Behandeln von Malonanilidsäure: $C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO_2H$, mit Fünffachchlorphosphor [2]).

Chinaldine sind Homologe des Chinolins [3]), welche durch Einwirkung der Aldehyde von der Formel $R.CH_2.COH$ auf die Salze von primären Basen gebildet werden, und bei denen dasjenige Kohlenstoffatom des Pyridinkerns mit Alkoholradikalen verbunden ist, welches dem Stickstoffatom am nächsten sich befindet.

Ueber die Bildungsweise der Akridine ist bereits oben gesprochen.

a) Pyridine.

1. Pyridin: $C_5H_5N =$

Das Pyridin entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Es ist daher im Thieröl und Steinkohlentheer vorhanden.

Es bildet eine bei 116° siedende, scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 0° das specif. Gewicht 0,98 besitzt und in Wasser löslich ist.

Das Nitrat und das Sulfat der Base sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz: $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet orangegelbe Prismen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

2. Pikolin: C_6H_7N.

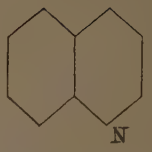
Das Pikolin oder Methylpyridin kann der Theorie nach in drei isomeren Modifikationen vorkommen.

Bekannt sind besonders die als α- und β-Pikolin [4]) unterschiedenen Basen, von denen das erste bei 133°, das zweite bei 142° siedet.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 588, 897; (1885) **18**, 2602, 2902, 2940. — [2]) Ber. (1884) **17**, 736; (1885) **18**, 2975. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1712, 1720; (1885) **18**, 3360. — [4]) Ber. (1879) **12**, 2008; (1885) **18**, 3091.

b) Chinoline.

Chinolin: $C_9H_7N = C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ [2]N \quad = CH\end{cases} =$ 

Mol.-Gew. 129; Zusammens. 83,72 Proc. C, 5,42 Proc. H und 10,85 Proc. N.

Das Chinolin wurde von Runge[1]) im Steinkohlentheer entdeckt und als Leukol bezeichnet, weil dieses Oel (*oleum*) zum Unterschiede von dem Kyanol (Anilin) durch Chlorkalklösung keine blaue (*κυάνεος*) Färbung giebt, sondern farblos (*λευκός*) bleibt. Von Gerhardt[2]) wurde es durch Destillation des Cinchonins mit Aetzkali erhalten. A. W. Hofmann[3]) zeigte, dass das Chinolin und Leukol identisch sind. Die heute allgemein übliche Konstitutionsformel des Chinolins wurde zuerst von W. Körner[4]) aufgestellt. Nach Königs[5]) entsteht das Chinolin beim Leiten von Allylanilindämpfen über Bleioxyd, welches zur schwachen Rothgluth erhitzt ist. Aus Hydrozimmtsäure wurde es von Baeyer[6]) erhalten, indem er das aus dieser Säure darstellbare Hydrokarbostyril, das Anhydrid der *o*-Amido-hydrozimmtsäure, mit Fünffachchlorphosphor in ein Dichlorchinolin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CCl \\ \quad\quad\quad\quad | \\ [2]\ N \quad = CCl\end{cases}$, überführen konnte, welches bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure Chinolin liefert.

Diese Synthese ist insofern interessant, als sie darlegt, dass aus demselben Ausgangsmaterial (Zimmtsäure) Chinolin und Indigblau entstehen.

Zimmtsäure	Hydrozimmtsäure,
↓	↓
o-Nitrozimmtsäure	*o*-Nitrohydrozimmtsäure,
↓	↓
o-Nitrozimmtsäuredibromid	Hydrokarbostyril,
↓	↓
o-Nitrophenylpropiolsäure	Dichlorchinolin,
↓	↓
Indigblau	Chinolin.

[1]) Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 513; **32**, 308. — [2]) Ann. (1842) **44**, 279; vergl. Butlerow und Wischnegradsky, Ber. (1878) **11**, 1254; (1879) **12**, 2093; Krakau, Ber. (1885) **18**, 1934. — [3]) Ann. (1843) **47**, 76; (1845) **53**, 427. — [4]) vergl. Baeyer, Ann. (1870) **155**, 321. — [5]) Ber. (1879) **12**, 453. — [6]) Ibid. (1879) **12**, 460, 1320; (1880) **13**, 115.

Nach Königs [1]) und Skraup [2]) bildet sich das Chinolin reichlich aus Akroleïnanilin bei der Einwirkung von Anilin und Schwefelsäure auf Glycerin, am besten bei Gegenwart von Nitrobenzol. Es kann auch durch Destillation von Glycerin mit salzsaurem Anilin, oder von Anilinsalzen mit Epichlorhydrin erhalten werden. Das Chinolin entsteht ferner nach C. Böttinger [3]) beim Erhitzen der aus Anilin und Brenztraubensäure gebildeten Aniluvitoninsäure: $C_{20}H_{20}N_2O_5$, mit Natronkalk. Das Chinolin wurde ferner durch Destillation seiner Karbonsäuren mit Kalk erhalten.

Die bereits früher ausgesprochene Vermuthung, dass das Chinolin als das innere Anhydrid des *o*-Amidozimmtaldehyds betrachtet werden könne, wurde durch Untersuchungen von Friedländer [4]), Friedländer und Göhring [5]), und Baeyer und Drewsen [6]) bestätigt.

Darstellung. 1. Aus Anilin. Man vermischt 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 100 g koncentrirter Schwefelsäure, schüttelt die warm gewordene Masse, bis sich das Anilinsulfat vollständig gelöst hat, und erhitzt sie auf dem Sandbade. Sobald die Reaktion beginnt, wird der Kolben von dem Sandbade entfernt, und nachdem sie nachgelassen hat, einige Stunden erhitzt. Ist nur wenig unverändertes Nitrobenzol bemerkbar, so fügt man Wasser zu und treibt das Nitrobenzol über. Der Rückstand wird alkalisch gemacht, und das Gemenge von Anilin und Chinolin entweder mit Wasserdampf übergetrieben oder durch Aether extrahirt. Schliesslich wird das Anilin zum grössten Theil durch fraktionirte Destillation von dem Chinolin getrennt. Die letzten Reste von Anilin werden durch Behandeln der Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat entfernt. Nach beendigter Oxydation wird alkalisch gemacht und das Chinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an rohem Chinolin beträgt 70 bis 75 Proc. von dem Gewicht des Gemisches von Anilin und Nitrobenzol, d. h. 60 Proc. der theoretischen Menge. Spuren von Anilin im Chinolin lassen sich bequem mit Chloranil nachweisen. Das aus Anilin und Chloranil gebildete Diphenylamidodichlorchinon löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Dagegen wirkt das Chloranil auf Chinolin nicht ein. 2. Aus Theerchinolin. Wird das rohe Chinolin des Steinkohlentheers mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink behandelt, so geht das Chinaldin in Chinophtalon über, während das Chinolin unverändert bleibt.

Das Chinolin bildet eine farblose, bei 238° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das specif. Gewicht 1,108, bei 20°: 1,094 und bei 50°: 1,069 besitzt.

Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure verwandelt das Chinolin in ein bei 89° schmelzendes

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 911. — [2]) Monatshefte für Chemie (1880) **1**, 316; (1881) **2**, 141; Ber. (1881) **14**, 1002. — [3]) Ber. (1880) **13**, 2165. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2572. — [5]) Ibid. (1883) **16**, 1833. — [6]) Ber. (1883) **16**, 2207.

Nitrochinolin[1]), welches auch durch Erhitzen von *o*-Nitranilin, Glycerin und Schwefelsäure entsteht. Aus dem *p*-Nitranilin wird nach der letzteren Methode ein isomeres, bei 149 bis 150° schmelzendes Nitrochinolin[2]) erhalten. Dem ersteren entspricht ein bei 66 bis 67° schmelzendes, dem letzteren ein bei 114° schmelzendes Amidochinolin. Brom verwandelt das Chinolin in Bromprodukte, unter anderen in ein bei 173 bis 175° schmelzendes Tribromchinolin; rauchende Schwefelsäure erzeugt zwei Sulfosäuren. Wasserstoff *in statu nascendi* reducirt das Chinolin zu Tetrahydrochinolin[3]): $C_9H_{11}N$, welches ein bei 244 bis 246° (724 mm Ba.) siedendes Oel bildet. Wird das Chinolin mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht die bei 222 bis 225° schmelzende Chinolinsäure[4]): $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Durch unterchlorige Säure wird das Chinolin zu Karbostyril oxydirt.

Was die physiologischen und physiologisch-chemischen Wirkungen des Chinolins anbetrifft, so besitzt es nach J. Donath[5]) antiseptische, antizymotische und antipyretische Eigenschaften. Es verhindert in 0,2 procentiger Lösung die Fäulniss des Harns, Leims, die Milchsäuregährung; in 0,4 procentiger Lösung hemmt es die Fäulniss des Blutes vollständig und verzögert in hohem Grade die Gerinnung der Milch; endlich vernichtet es in einprocentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Mit Eiweiss geht es eine bei tieferer Temperatur koagulirende Verbindung ein. In fünfprocentiger Lösung hemmt es nicht die alkoholische Gährung. Die rohen Pyridinbasen des Theers dienen zur Vertilgung der Reblaus[6]).

Beim Durchleiten von Chinolindampf durch eine glühende Röhre entsteht Benzol und Dichinolin[7]). Durch 10stündiges Erhitzen von 2 Thln. Chinolin, 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 150° entsteht das Chinolinchlormethylat: $C_9H_7N.CH_3Cl + H_2O$, welches weisse, rhombische Krystalle bildet. Auch durch Erhitzen auf höhere Temperatur bildet sich kein Chinaldin, sondern braunrothe, schmierige Massen[8]).

Salze. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorzinkdoppelsalz: $(C_9H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$, bildet in Wasser schwer lösliche, grosse Krystalle. — Platindoppelsalz: $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln (Skraup); krystallisirt nach Baeyer mit 1 Mol. H_2O. — Chromat: $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, bildet gelbe Nadeln. — Das Pikrat bildet feine, hellgelbe, bei 203° schmelzende Nadeln. — Das weinsaure Salz

---

[1]) Königs, Ber. (1880) **12**, 448; La Coste, Ber. (1883) **16**, 673; Claus und Kramer, Ber. (1885) **18**, 1243. — [2]) La Coste, Ber. (1883) **16**, 669. — [3]) Ber. (1879) **12**, 1480; (1880) **13**, 2400; (1881) **14**, 98; (1883) **16**, 728. — [4]) Ber. (1879) **12**, 747, 983. — [5]) Ber. (1874) **7**, 1458; (1881) **14**, 178, 1769. — [6]) Ber. (1883) **16**, 2698; (1884) **17**, Ref. 35. — [7]) Ber. (1884) **17**, 1965. — [8]) Ber. (1885) **18**, 593; vergl. Ber. (1884) **17**, Ref. 59.

(*chinolinum tartaricum*) bildet grosse, flache Nadeln; es besitzt nach G. Friese[1]) die Zusammensetzung $3C_9H_7N + 4C_4H_6O_6$. Das salicylsaure Salz: $C_9H_7N + C_7H_6O_3$, kommt als ein röthlichgrau gefärbtes Pulver in den Handel.

Doppelverbindungen des Chlorjods mit Basen der Chinolinreihe.

Das Chinolin und analoge Basen liefern mit Chlorjod charakteristische Doppelverbindungen. Die Herstellung derselben und die Darstellung von Farbstoffen aus diesen Doppelverbindungen ist von der chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin durch Patent (D. R.-P. Nr. 30358 vom 9. März 1884 ab) geschützt worden.

Die Patentansprüche des D. R.-P. Nr. 30358 lauten: 1. Verfahren zur Herstellung der Doppelverbindungen des Chlorjods mit den Basen der Chinolinreihe als: Pyridin, Chinolin, Anthrachinolin, Naphtochinolin und deren Homologen, sowie der Doppelverbindungen des Chlorjods mit den Chlormethylaten des Chinolins, Pyridins, Tetrahydrochinolins, Oxychinolins durch Einwirkung von Chlorjodsalzsäure auf die genannten Verbindungen. 2. Verfahren zur Darstellung violetter, rother und blauer Farbstoffe durch Einwirkung der im Anspruch 1. bezeichneten chlorjodirten Basen der Chinolinreihe, z. B. Chlorjodchinolin, Chlorjodchinolinchlormethylat u. s. w. auf aromatische Amine, wie z. B. Dimethylanilin, Diphenylamin, Paratoluidin u. s. w. eventuell unter Zusatz aromatischer Chloride, wie z. B. Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid oder Benzaldehyd.

Die genannten Doppelverbindungen des Chlorjods — erhalten durch Einleiten von Chlor in Jod, das in Wasser suspendirt ist — wurden von E. Ostermayer[2]) näher untersucht. Sie sind meist gut krystallisirende, ziemlich beständige Substanzen von hellgelber Farbe.

Das Chinolinchlormethylatchlorjod: $C_9H_7N.CH_3Cl.JCl$, erhält man durch Zusammengiessen der wässerigen Lösungen von Chinolinchlormethylat und Chlorjod. Es schmilzt bei 112°.

Ueber Chinoline verschiedenen Ursprunges.

1. Chinolin aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure.

Das nach der Methode von Skraup dargestellte Chinolin ist als ein reiner Körper anzusprechen. Auf denselben beziehen sich auch alle oben über das Chinolin: C_9H_7N, gemachten Angaben.

[1]) Ber. (1881) **14**, 2805. — [2]) Ber. (1885) **18**, 591.

Chinolin aus	Siedepunkt bei 761 mm	Platinsalz		Dichromat		Schmelzpunkt des Pikrats	Liefern Cyanin
		H_2O	Schmelzpunkt	Krystallform	Schmelzpunkt		
Cinchonin	$238^1/_4$ bis $239^1/_4{}^0$	2 Mol.	226^0	rothe Nadeln	164 bis 167^0	202 bis 204^0	ja
Theer (Leukolin)	$239^1/_4$ bis $240^3/_4{}^0$	2 Mol.	218 bis 220^0	rothe Nadeln	164 bis 167^0	200 bis 203^0	nein
Theer (Isochinolin)	236 bis 237^0	2 Mol.	—	—	—	222 bis 223^0	nein
Chinaldin	243^0	0	226^0	gelbrothe Nadeln	—	—	nein

2. Chinolin aus Steinkohlentheer und Cinchonin.

Hoogewerff und van Dorp[1]) stellten vergleichende Untersuchungen über das Chinolin aus Cinchonin und Chinolin aus Theer (Leukolin) an. Das Resultat dieser Untersuchungen findet sich in der Tabelle (a. S. 436), welche auch gleichzeitig noch die Eigenschaften des Isochinolins und Chinaldins enthält.

Bei der Oxydation beider Basen (12 g in alkalischem Wasser suspendirt und mit der etwa neunfachen Menge Permanganat in vierprocentiger Lösung 10 bis 15 Stunden gekocht) entstand CO_2, Ammoniak, Oxalsäure und (bis 55 Proc.) Chinolinsäure: $C_7H_5NO_4$ = Dicarbopyridinsäure.

Oechsner de Coninck[2]) konnte aus der stark salzsauren Lösung des bei 226 bis 231° siedenden Chinolins aus Cinchonin durch Ausschütteln mit Aether einen neutralen, stark riechenden, bei 220° siedenden Körper isoliren. Nach Entfernung desselben roch die darauf abgeschiedene Base nicht mehr unangenehm und verhielt sich wie ein reiner Körper. Sie siedete zwischen 236 bis 237° bei 775 mm Ba.

Durch Erhitzen von Chinolin aus Cinchonin mit Phtalsäureanhydrid erhielt Traub[3]) Chinophtalon und wies auf diese Weise nach, dass das Cinchoninchinolin Chinaldin enthält. Derselbe untersuchte auch mit Schärges[4]) rohes, bei 235° siedendes Theerchinolin und fand, dass dasselbe durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd einen rothen, harzigen Körper liefert, der beim Auflösen in Wasser oder Alkohol eine gelbgrün fluorescirende Lösung giebt.

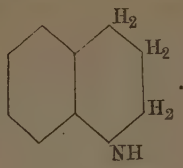
Das Steinkohlentheerchinolin enthält nach S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[5]) ausser dem gewöhnlichen Chinolin und Chinaldin noch ein isomeres Chinolin, C_9H_7N, welches von ihnen Isochinolin genannt wurde. Behandelt man das Chinolin mit koncentrirter Schwefelsäure, so krystallisiren die sauren Sulfate der beiden Chinoline aus, während das Chinaldin in die Mutterlaugen geht. Aus den Sulfaten werden die beiden Basen durch Alkali in Freiheit gesetzt und fraktionirt destillirt. Der höher siedende Antheil (236 bis 243°) enthält zumeist die neue Base. Aus derselben wird das Sulfat dargestellt und letzteres aus 2 Thln. Alkohol von 88° so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des Salzes sich auf 200° erhöht

---

[1]) Rec. trav. chim. **1**, 1 bis 17; im Auszuge Ber. (1883) **16**, 425. — [2]) Bull. **37**, 208 bis 209; im Auszuge Ber. (1882) **15**, 948. — [3]) Ber. (1883) **16**, 297; (1884) **17**, 2618. — [4]) Ber. (1884) **17**, 2618. — [5]) Ber. (1885) **18**, Ref. 384; (1886) **19**, 27.

hat. Das Sulfat des gewöhnlichen Chinolins bleibt in der Mutterlauge. Das Isochinolin schmilzt bei 18 bis 23° und siedet bei 236 bis 237°; das Pikrat schmilzt bei 222 bis 223°. Das Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O. Bei der Oxydation liefert das Isochinolin Cinchomeronsäure, Phtalsäure und kleine Mengen Oxalsäure und Ammoniak. Es ist demnach ein Naphtalin, in welchem eine in der β-Stellung befindliche CH-Gruppe durch N vertreten ist.

Tetrahydrochinolin[1]: $C_9H_{11}N$ =



Bei der Behandlung von Chinolin mit Reduktionsmitteln entstehen zwei Substanzen, eine amorphe feste und eine flüssige Verbindung. Von diesen ist die letztere, welche 4 Atome Wasserstoff mehr als das Chinolin enthält und daher als Tetrahydrochinolin bezeichnet worden ist, besonders genau untersucht worden.

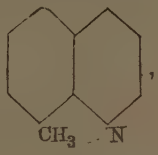
Darstellung. Man löst 1 Thl. Chinolin in etwa 30 Thln. starker Salzsäure und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmälig 3 bis 3½ Thle. granulirtes Zinn hinzu. Unter diesen Umständen bildet sich nur eine geringe Menge des amorphen Reduktionsproduktes, dagegen bleibt immer noch ein Theil des Chinolins unangegriffen. Man verjagt die überschüssige Salzsäure und destillirt nach Zusatz von überschüssiger, koncentrirter Alkalilauge im Wasserdampfstrome das Tetrahydrochinolin und Chinolin ab, bis eine Probe auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat keine dunkle Färbung mehr giebt. Das amorphe Reduktionsprodukt bleibt im Rückstande und kann demselben durch Kochen mit Alkohol oder Benzol entzogen werden. Die Trennung des Tetrahydrochinolins von dem gleichzeitig mit übergegangenen, nicht reducirten Chinolin gelingt am einfachsten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die trockene, ätherische Lösung der Basen und Umkrystallisiren der so erhaltenen Fällung aus kochendem absolutem Alkohol (L. Hoffmann und Königs).

Das Tetrahydrochinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zu farblosen Nadeln erstarrt und unter 724 mm Druck bei 244 bis 246° siedet. Salpetrige Säure liefert eine ölförmige Nitrosoverbindung. Jodmethyl wirkt heftig auf Tetrahydrochinolin ein und liefert das bei 242 bis 244° (720 mm Ba.) siedende Methyltetrahydrochinolin, dessen saures Sulfat [Kairolin][2] weisse, säulenförmige Krystalle bildet. In analoger Weise entsteht mit Jodäthyl das Aethyltetrahydrochinolin, welches ein ähnliches saures Sulfat bildet. Benzoyl-

[1] Wischnegradsky, Ber. (1879) **12**, 1481; (1880) **13**, 2400; Königs, Ber. (1881) **14**, 100; Leo Hoffmann und Königs, Ber. (1883) **16**, 728. — [2] Ber. (1885) **18**, 2388.

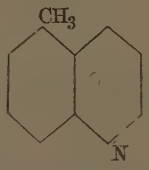
chlorid verwandelt das Tetrahydrochinolin in das bei 75° schmelzende Benzoyltetrahydrochinolin. Das Acetyltetrahydrochinolin siedet bei 295°.

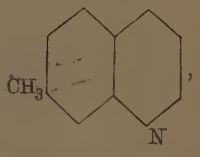
Salze. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in Tafeln, aus Alkohol krystallisirt es in feinen, bei 180 bis 181° schmelzenden Prismen. Das Platindoppelsalz bildet röthlichgelbe, bei 200° schmelzende Krystalle. Das saure schwefelsaure Salz: $C_9H_{11}N.H_2SO_4$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, bei 136 bis 137° schmelzenden Prismen, aus Wasser beim Verdunsten in grossen Tafeln. Das weinsaure und oxalsaure Salz sind leicht löslich. Das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln. Das Zinkdoppelsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in weissen Nadeln.

o-Toluchinolin: $C_{10}H_9N$ = 

entsteht nach Skraup [1]) durch Behandlung von *o*-Toluidin, *o*-Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure.

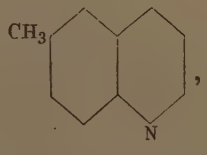
Gelbliches, bei 247 bis 248° siedendes Oel.

m-Toluchinolin: $C_{10}H_9N$ = 

oder 

wurde von Skraup [2]) durch Erhitzen von *m*-Toluidin, *m*-Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt und bildet ein gelbliches, bei 259,7° (747 mm Ba. corr.) siedendes Oel, dass bei —20° noch nicht fest wird. Es besitzt bei 0° das specif. Gewicht = 1,0839, bei 20° = 1,0722, bei 50° = 1,0576.

Das Platindoppelsalz: $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in orangegelben Prismen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. — Das Pikrat schmilzt bei 206 bis 207°; das Jodmethylat: $C_{10}H_9N.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in lichtgelben Nadeln.

p-Toluchinolin: $C_{10}H_9N$ = 

bildet sich nach Skraup durch Erhitzen von *p*-Nitrotoluol, *p*-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure. Es entsteht auch durch Destil-

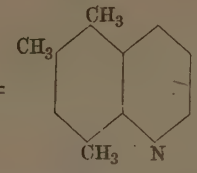
[1]) Monatshefte für Chem. 2, 153. — [2]) Monatshefte für Chem. 3, 381 bis 385; Refer. s. Ber. (1882) 15, 2255.

lation von salzsaurem *p*-Toluidin mit Glycerin und siedet bei 257 bis 258°.

Xylochinoline: $C_{11}H_{11}N$.

L. Berend[1]) stellte nach der Methode von Skraup aus *o*-Xylidin, aus *m*-Xylidin und aus *p*-Xylidin drei Xylochinoline dar. Das erstere siedet bei 273 bis 274°, das zweite, zu dessen Bereitung das 1 : 3 : 4-Xylidin diente, siedet bei 268 bis 269°, das aus *p*-Xylidin gewonnene Produkt destillirt bei 265°.

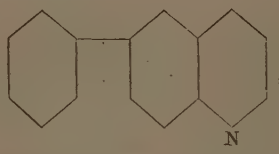
ψ-Kumochinolin: $C_{12}H_{13}N$ =



wurde von L. Berend[2]) durch Einwirkung von ψ-Kumidin auf Glycerin und Schwefelsäure erhalten und bildet weisse, bei 42 bis 43° schmelzende Prismen.

Das Nitrat ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt in schönen, asbestähnlichen Nadeln. — Das Platindoppelsalz: $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, bildet orangerothe Nadeln.

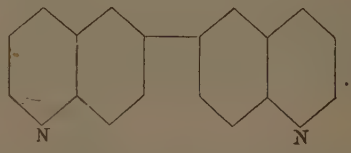
p-Phenylchinolin: $C_{15}H_{11}N$ =



wird durch Erhitzen von *p*-Amidodiphenyl mit Glycerin und Schwefelsäure gewonnen und bildet bei 110 bis 111° schmelzende Tafeln [La Coste][3]).

Das auf analoge Weise aus *o*-Amidodiphenyl dargestellte *o*-Phenylchinolin bildet ein gelbbraun gefärbtes Oel.

Dichinolylin[4]): $C_{18}H_{12}N_2$ =



Ein Dichinolylin von der obigen Konstitution entsteht durch Einwirkung von Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol oder Dinitrodiphenyl auf Benzidin. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich im Aether, Benzol, Chloroform oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in

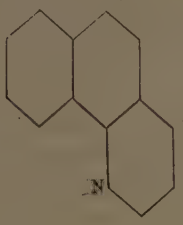
---

[1]) Ber. (1884) **17**, 1489, 2716; (1885) **18**, 3165; vergl. auch ibid. (1885) **18**, 2903. — [2]) Ber. (1885) **18**, 376. — [3]) Ber. (1882) **15**, 562; Ann. (1885) **230**, 8. — [4]) Ber. (1874) **17**, 1817, 1899, 1965, 2380, 2444, 2767; (1885) **18**, 333, 1900, Ref. 630.

silberglänzenden Blättchen oder büschelförmig gruppirten platten Nadeln, welche bei 178° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

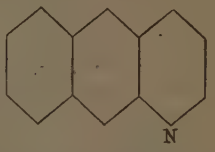
Isomere Verbindungen entstehen durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium und Benzoylchlorid, beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren, oder beim Erhitzen von Amidophenylchinolin oder Diphenylin mit Glycerin und Nitrokörpern.

Naphtochinoline.

α-Naphtochinolin: $C_{13}H_9N$ = 

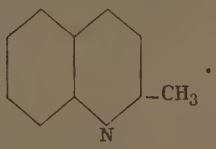
wurde von Skraup[1]) durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemenge von α-Naphtylamin und α-Nitronaphtalin dargestellt.

Es bildet farblose, bei 50° schmelzende Prismen und siedet bei 351°.

Das isomere β-Naphtochinolin: $C_{13}H_9N$ = 

entsteht nach Skraup und Cobenzl[2]) durch Erwärmen von β-Naphtylamin (28 g), Nitrobenzol (13 g), Glycerin (50 g) und Schwefelsäure (40 g) auf 150 bis 160°. Es schmilzt bei 90° und siedet bei 360°.

c) Chinaldine.

Chinaldin: $C_{10}H_9N$ = 

Mol.-Gew. 143. — Zusammens. 83,92 C, 6,29 H, 9,79 N.

Das Chinaldin wurde im Jahre 1881 von Döbner und v. Miller[3]) zuerst durch Erhitzen von Aethylenalkohol oder Paraldehyd mit

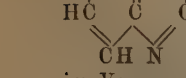
---

[1]) Monatsh. f. Ch. 2, 163. — [2]) Monatsh. f. Ch. 4, 436 bis 479; im Ausz. Ber. (1883) 16, 2306. — [3]) Ber. (1881) 14, 2813 und 2816; (1882) 15, 3075.

Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt. Später fanden Dieselben [1]), dass die Bildung des Chinaldins auch ohne Zusatz von Nitrobenzol von Statten geht. Sie meldeten am 18. August 1882 bei dem deutschen Patentamte ein Patent unter dem Titel: Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinaldine und der Methyl- und Aethylderivate derselben an, in welchem diese Darstellung des Chinaldins und homologer Verbindungen zum Zweck der Darstellung der Oxyhydrochinaldine näher beschrieben war. Dieses Patent wurde von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin übernommen und unter der Nummer 24317 ertheilt. Später ist es an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin übertragen worden.

Das Chinaldin entsteht ferner nach einem Patente der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [2]) durch Reduktion von *o*-Nitrobenzylidenaceton (*o*-Nitrocinnamylmethylketon): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH.CO.CH_3\\[2]NO_2\end{cases}$, mit Zinn und Salzsäure. Auf dieselbe Weise erhielten es auch E. Fischer und H. Kuzel [3]). Die Letzteren stellten es auch durch Reduktion von *o*-Nitrocinnamylacetessigäther oder durch Erhitzen von Acetonylchinolin mit Salzsäure oder Schwefelsäure dar.

Ueber die hier erwähnten Substanzen mögen folgende Notizen eingeschaltet sein. *o*-Nitrozimmtsäurechlorid liefert mit Natriumacetessigester den bei 120,5° schmelzenden *o*-Nitrocinnamylacetessigester: $C_6H_4\begin{cases}[2]NO_2\\[1]CH=CH.CO\\CH_3.CO\end{cases}CH.CO_2.C_2H_5$. Derselbe geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst in Alkohol, Kohlensäure und *o*-Nitrocinnamylaceton: $C_6H_4\begin{cases}[2]NO_2\\[1]CH=CH.CO.CH_2.CO.CH_3\end{cases}$, welches bei 112 bis 113° schmilzt, dann in Essigsäure und *o*-Nitrocinnamylmethylketon: $C_6H_4\begin{cases}[2]NO_2\\[1]CH=CH.CO.CH_3\end{cases}$, über. Letzteres bildet aus verdünntem Alkohol lange, seideglänzende, bei 60° schmelzende Nadeln. Wird *o*-Nitrocinnamylaceton mit Zinnchlorür behandelt, so entsteht Acetonylchinolin:



. Dasselbe bildet lange, goldgelbe Nadeln, welche im Vacuum getrocknet ihren Glanz verlieren und bei 76° schmelzen. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure oder 20procentiger Schwefelsäure auf 160 bis 170° wird es glatt in Chinaldin umgewandelt.

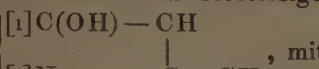
---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2464. — [2]) D. R.-P. Nr. 22138 vom 25. Juli 1882; Drewsen, Ber. (1883) **16**, 1953. — [3]) Ber. (1883) **16**, 33, 163.

P. Friedländer und C. F. Gohring[1]) haben das Chinaldin durch Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge erhalten.

Böttinger[2]) stellte ein Methylchinolin durch Destillation von Aniluvitoninsäure mit Kalk dar. Dasselbe ist wahrscheinlich mit Chinaldin identisch; das Platindoppelsalz krystallisirte ohne Krystallwasser.

Das Chinaldin entsteht ferner nach L. Knorr[3]), wenn man das aus Anilin und Acetessigester erhaltene Oxymethylchinolin:



, mit Zinkstaub destillirt.

G. Schultz[4]) erhielt das Chinaldin durch Schmelzen einer festen Base, welche durch Zusammenbringen von wässerigen Lösungen von salzsaurem Anilin mit Aldehyd entsteht, für sich oder besser mit Chlorzink. Diese feste Base ist wahrscheinlich mit dem von Schiff aus Anilin und Aldehyd erhaltenen Gemisch von Aethylidendifenamin und Diäthylidendifenamin identisch. Da diese Base beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure nicht in Chinaldin übergeht, auch nicht auf Zusatz von Kondensationsmitteln, so ist dieses Verfahren der Chinaldindarstellung, welches jetzt im Grossen Anwendung findet, von der Methode von Döbner und v. Miller verschieden. Diese Verschiedenheit ergiebt sich ferner daraus, dass die neben Chinaldin bei beiden Verfahren hauptsächlich gebildeten Nebenprodukte nicht identisch sind. Während sich nach der Methode von Döbner und v. Miller (Kochen von stark sauren Lösungen von Anilin mit Aldehyd) neben Chinaldin erhebliche Mengen von Monoäthylanilin bilden, entsteht nach der Methode von G. Schultz (Schmelzen der festen Base mit Chlorzink) kein Monoäthylanilin, sondern Tetrahydrochinaldin und eine Reihe von neutralen Substanzen. Bei beiden Verfahren entstehen ausser den bereits genannten Körpern kleine Mengen hochsiedender Homologen[5]) des Chinaldins.

Auf die Darstellung des Chinaldins wurden folgende Patente genommen.

1) Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main D. R.-P. Nr. 22138 vom 25. Juli 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Methylchinolin aus *o*-Nitrobenzylidenaceton.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 1835. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2359. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2596. — [4]) Ber. (1883) **16**, 2600; (1884) **17**, 1965; vergl. dazu Ber. (1884) **17**, 1699. — [5]) Ber. (1885) **18**, 3144, 3352.

Inhalt: Das aus Benzylidenaceton darstellbare *o*-Nitrobenzylidenaceton geht bei der Reduktion — am besten mit Zinn und Salzsäure — in Methylchinolin (Chinaldin) über.

Patentanspruch: Darstellung von Methylchinolin durch Behandlung des *o*-Nitrobenzylidenacetons mit reducirenden Mitteln.

2) Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. D. R.-P. Nr. 24317 vom 19. August 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinaldine und der Methyl- und Aethylderivate derselben.

Inhalt: Ein Gemisch von

100 Thln. Anilin (bez. 115 Thle. Toluidin, 130 Thle. Xylidin),
150 „ Paraldehyd,
200 „ roher Salzsäure,
2 bis 5 „ Chloraluminium

wird etwa 4 bis 6 Stunden im Sieden erhalten, das Produkt in Wasser gegossen und die filtrirte Lösung mit Natronlauge übersättigt. Die hierdurch abgeschiedene Base wird mit Wasserdampf übergetrieben und durch Fraktioniren gereinigt. Die hier angegebenen Verhältnisse des Verfahrens, welche als besonders geeignet erprobt wurden, können nach verschiedenen Seiten variirt werden. Der Paraldehyd kann z. B. wenn auch weniger zweckmässig durch gewöhnlichen Aldehyd, Acetal, Krotonaldehyd, Aldol oder Milchsäure ersetzt werden. Statt Salzsäure können auch andere Säuren, z. B. Bromwasserstoffsäure, koncentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure, verwendet werden. Die Reaktion geht auch ohne Chloraluminium vor sich, wird indess durch Zusatz dieses Körpers in ihrem Verlaufe befördert. Aehnlich wie Chloraluminium wirken auch andere Metallsalze wie Chlorzink, Zinnchlorid oder auch Metalle selbst.

Patentanspruch 1. (über die anderen beiden Patentansprüche siehe bei den Oxychinolinen): Darstellung von Chinaldinen durch Einwirkung von Aldehyd auf die Salze von Anilin, Toluidin und Xylidin.

3) Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation. D. R.-P. Nr. 28217 vom 20. Juni 1883 ab. Abhängig vom Patent Nr. 24317.

Titel: Verfahren zur Darstellung einer festen Base.

Inhalt: Bei der Einwirkung von 3 Mol. Aldehyd auf die wässerige oder alkoholische Lösung von 2 Mol. salzsaurem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das salzsaure Salz einer festen Base. Beim Kochen der Base mit Salzsäure entsteht nicht Chinaldin. Wird das salzsaure Salz dieser Base für sich oder in Gegenwart von Metallchloriden, z. B. Eisenchlorid, zum Schmelzen erhitzt, so entsteht salzsaures Chinaldin. Glatter lässt sich die Umwandlung der Base in Chinaldin durch Schmelzen des salzsauren Salzes mit Chlorzink bewerkstelligen, und entsteht in diesem Falle das Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins. Dieses neue Verfahren zur Darstellung von Chinaldin ist vortheilhafter als das in D. R.-P. Nr. 24317 angegebene, weil man nach demselben grössere Ausbeuten erhält und mit der grössten Sicherheit jede beliebige Quantität der Base erzeugen kann. Zur Darstellung der neuen Base können an Stelle von gewöhnlichem Aldehyd auch die entsprechenden Mengen von Paraldehyd, Aldol oder Acetal, an Stelle des Anilinchlorhydrats auch andere Anilinsalze genommen werden.

Lässt man Aldehyd etc. auf die Salze anderer primärer aromatischer Basen, z. B. auf Orthotoluidin oder Naphtylamin, einwirken, so entstehen Verbindungen, welche sich der Base aus Anilin vollständig analog verhalten und dem entsprechend auch in Chinaldine übergeführt werden können.

Patentanspruch: Darstellung von Basen aus den Salzen von Anilin, Orthotoluidin, Naphtylamin, Xylidin oder Anisidin durch Einwirkung von Aldehyd, Paraldehyd, Aldol oder Acetal und Umwandlung dieser so erhaltenen Basen in Chinaldine.

Das Chinaldin bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 243° siedet. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink wird es in Chinophtalon verwandelt [Jacobsen und Reimer[1]), Traub[2])]. Benzaldehyd[3]) liefert mit Chinaldin und Chlorzink das bei 100° schmelzende Benzylenchinaldin: $C_6H_5 . CH = CH . C_9H_6N$, woraus mit Brom ein bei 174° schmelzendes Bromadditionsprodukt: $C_{17}H_{13}Br_2N$, erhalten werden kann. Ganz analog dem Benzaldehyd verhalten sich andere Aldehyde und liefern mit Chinaldin Kondensationsprodukte. Die Oxybenzaldehyde liefern gelbe Farbstoffe. Chloral[4]) kondensirt sich mit Chinaldin zu einer bei 145° schmelzenden Verbindung (Trichloräthylidenchinaldin: $C_9H_6N—CH = CH . CCl_3$?), woraus durch Alkalien Chinolinakrylsäure: $C_9H_6N—CH = CH—CO_2H$, gebildet wird. Letztere wird durch Kaliumpermanganat zu dem bei 71° schmelzenden Chinolinaldehyd: $C_9H_6N—COH$, oxydirt.

Wird das Chinaldin mit Zinn und Salzsäure gekocht, so entsteht das bei 246 bis 248° (bei 709 mm Ba.) siedende Tetrahydrochinaldin[5]), $C_{10}H_{13}N$, welches zum Unterschiede von Chinaldin mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Ferricyankalium, eine blutrothe Lösung giebt. Dasselbe Tetrahydrochinaldin entsteht nach O. R. Jackson[6]) durch Reduktion des *o*-Nitromethylphenyläthylketons.

Dem *o*-Nitromethylphenyläthylketon kommt die Konstitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2 . CH_2 . CO . CH_3\\[2]NO_2\end{cases}$, zu. Hieraus ergiebt sich die Konstitutionsformel des Tetrahydrochinaldins: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2 . CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\ |\\[2]NH . CH . CH_3\end{cases}$. Jodmethyl liefert mit Tetrahydrochinaldin ein Methyltetrahydrochinaldin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2——CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad\ |\\[2]N(CH_3)—CH . CH_3\end{cases}$, welches eine farblose, bei 245 bis 248° (708 mm Ba.) siedende Flüssigkeit bildet. Hieraus entstehen nach Döbner und v. Miller[7]) mit Benzotrichlorid grüne Farbstoffe.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 513, 1082. — [2]) Ber. (1883) **16**, 297, 878. — [3]) Wallach und Wüsten, Ber. (1883) **16**, 2007; Jacobsen und Reimer, Ber. (1883) **16**, 2606. — [4]) Ber. (1885) **18**, 3402, 3465; (1886) **19**, 130. — [5]) Ber. (1883) **16**, 2467. — [6]) Ber. (1881) **14**, 889. — [7]) Ber. (1883) **16**, 2468.

Jodmethyl addirt sich zu Chinaldin beim Erwärmen im Wasserbade und liefert ein bei 195° schmelzendes Jodmethylat: $C_{10}H_9NCH_3J$.

Das Verhalten des Chinaldins gegen Oxydationsmittel ist je nach der Natur dieser Reagentien ein sehr verschiedenes. Mit koncentrirter Salpetersäure [1]) entsteht Nitrochinolinkarbonsäure: $C_9H_5N(NO_2)CO_2H$, mit Kaliumpermanganat [2]) bildet sich die bei 185° schmelzende Acetyl-*o*-amidobenzoësäure und Oxalsäure, mit Chromsäure [3]) Chinaldinsäure: $C_{10}H_7NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH \\ \quad\quad\quad | \\ [2]N \quad = C.CO_2H\end{cases}$ (Schmelzp. 156°), aus der beim Erhitzen Chinolin erhalten werden kann.

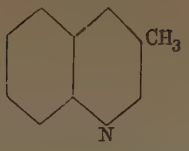
Wird 1 Thl. Chinaldin in einer äquivalenten Menge koncentrirter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung allmälig in eine Mischung von 6 Thln. rauchender Salpetersäure und 6 Thln. englischer Schwefelsäure eingetragen, so entsteht nach Döbner und v. Miller [4]) ein Gemenge von zwei isomeren Nitrochinaldinen, welche durch fraktionirte Fällung der sauren Lösung mit Natronlauge getrennt werden können. Die erste Fällung enthält wesentlich das bei 137° schmelzende *o*-Nitrochinaldin, welches auch aus *o*-Nitranilin und Aldehyd entsteht (Ausbeute 46 Proc.); in der zweiten Fällung ist das bei 82° schmelzende *m*-Nitrochinaldin (Ausbeute 73 Proc.) enthalten, welches auch aus *m*-Nitranilin und Aldehyd gebildet werden kann. Durch Reduktion dieser Nitrokörper entstehen die entsprechenden Amidochinaldine. Von diesen schmilzt das *o*-Amidochinaldin bei 56°, das *m*-Amidochinaldin bei 104 bis 105°.

Koncentrirte Schwefelsäure [5]) führt das Chinaldin in drei isomere Monosulfosäuren über, welche später beschrieben sind.

Salze. Das Chinaldin ist eine einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze liefert. Von diesen sind Chlorhydrat, Nitrat, Acetat und Sulfat leicht, das Pikrat und Chromat schwer löslich. Sehr schön krystallisirt das Chlorzinkdoppelsalz. Das Pikrat: $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$, bildet hellgelbe Krystalle, die schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Das saure Chromat: $(C_{10}H_9N)_2.Cr_2O_7H_2$, krystallisirt in zolllangen, gelbrothen Nadeln. Das Platindoppelsalz: $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt ohne Krystallwasser in gelben Nadeln, die bei 226° schmelzen.

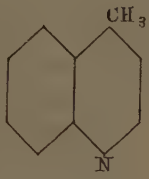
---

[1]) Ber. (1882) **15**, 3076. — [2]) Ber. (1882) **15**, 3077. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2472. — [4]) Ber. (1884) **17**, 1699. — [5]) Ber. (1884) **17**, 1703.

β-Methylchinolin: $C_{10}H_9N$ = 

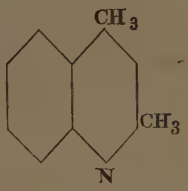
,

wurde von Döbner und v. Miller[1]) durch Destillation einer Methylchinolinkarbonsäure mit Natronkalk dargestellt. Es siedet bei 250° und liefert ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz, das 2 Mol. H_2O enthält.

γ-Methylchinolin: $C_{10}H_9N$ = 

.

Diese Base entsteht nach C. Beyer[2]), wenn man ein Gemenge von Formaldehyd oder Methylal und Aceton mit Salzsäure sättigt und die Mischung sodann mit einer Lösung von Anilin in konzentrirter Salzsäure erhitzt. Die Bedingungen finden sich etwas genauer in dem unten ausführlicher angegebenen deutschen Patente Nr. 35133 (vom 14. Juli 1885) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning beschrieben. Nach Beyer und diesem Patente ist das γ-Methylchinolin mit dem Lepidin identisch, welches durch Destillation von Cinchonin mit Bleioxyd[3]) erhalten werden kann. Es siedet bei 255°. Die Zusammensetzung einiger Salze ist in dem unten angegebenen Patente angeführt.

α-γ-Dimethylchinolin: $C_{11}H_{11}N$ = 

,

findet sich in den höher siedenden Antheilen des Steinkohlentheerchinolins. Die Base entsteht nach C. Beyer[4]) und dem unten citirten deutschen Patent Nr. 35133 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, wenn man Aldehyd und Aceton mit Salzsäure behandelt und das auf diese Weise erhaltene Konden-

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 1715; vergl. Ber. (1880) **13**, 1639 und Ber. (1883) **16**, 1610. — [2]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **32**, 127. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1381. — [4]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **31**, 47, 125, 489; (1886) N. F. **33**, 97.

sationsprodukt: $CH_3.CH=CH.CO.CH_3$, mit salzsaurem Anilin und Salzsäure kocht. Die Bildung der Base vollzieht sich dabei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2+CH_3.CH=CH.CO.CH_3 = H_2O+H_2+C_{11}H_{11}N.$$

Reines Aceton liefert beim Kochen mit Anilin und Salzsäure auch bei Gegenwart von Nitrobenzol (vergl. das unten citirte Patent Nr. 32961) kein Dimethylchinolin. Dagegen haben C. Engler und P. Riehm[1]) beobachtet, dass diese Base dennoch entsteht, wenn man 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. salzsaurem Anilin in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 170 bis 180° erhitzt. Die Reaktion verläuft wohl nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2+2CH_3.CO.CH_3 = CH_4+2H_2O+C_{11}H_{11}N.$$

Das α-γ-Dimethylchinolin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Oel, welches bei 264° siedet. Durch Erwärmen des schwefelsauren Salzes mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydrid entsteht eine Sulfosäure, welche in Nadeln krystallisirt.

Das salzsaure Salz: $C_{11}H_{11}N.HCl$, sublimirt in Nadeln. — Das Platindoppelsalz: $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet fleischfarbene, krystallwasserfreie Nadeln, welche bei 227° schmelzen. — Das Pikrat: $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Aceton in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 170° schmelzen. — Das Chromat: $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$, ist verhältnissmässig leicht in Wasser löslich und krystallisirt in gelbrothen Nadeln. — Das saure Sulfat: $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$, ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Weingeist löslich und krystallisirt in koncentrisch gruppirten Nadeln, welche unter theilweiser Zersetzung bei 225 bis 228° schmelzen.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning erhielten auf die Darstellung dieser Base und analoger Verbindungen die beiden deutschen Patente Nr. 32961 und 35133. Dieselben lauten wie folgt:

1) Nr. 32961[2]) (vom 3. März 1885 ab).

Titel: Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten aus den Salzen von aromatischen Amidokörpern und Aceton oder dessen Kondensationsprodukten.

Inhalt: Das Verfahren besteht in der Darstellung von Chinolinderivaten aus den Salzen aromatischer Amidokörper und Aceton oder dessen Kondensationsprodukten. Als aromatischer Amidokörper wird in folgendem Beispiel das Anilin verwendet. Es werden je drei Moleküle desselben mit sechs Molekülen Aceton und einem Molekül Nitrobenzol in einer Retorte gemischt und Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem das Gemisch mit dem Gas gesättigt ist, wird unter andauerndem Einleiten von Salzsäure die Retorte erhitzt. Unter fortwährendem Entweichen von Chlormethyl tritt die Reaktion

---

[1]) Ber. (1885) 18, 2245, 3296; J. pr. Ch. (1886) N. F. 33, 95. — [2]) Zuerst angemeldet von Carl Beyer in Leipzig.

ein. Nach mehrstündigem Erhitzen ist sie beendet. Der Retorteninhalt wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und nun im Dampfstrome das überschüssige Nitrobenzol, unangegriffenes Aceton und gebildetes Mesityloxyd entfernt, dann alkalisirt und das ausfallende ölige Basengemisch rektificirt. Neben unangriffenem Anilin resultirt eine Base vom Siedepunkt 257 bis 258° (uncorr.) von chinolinartigem Geruch. Dieselbe ist eine tertiäre Base. In ihrem chemischen Verhalten giebt sie sich als ein Homologes des Chinolins zu erkennen. Die Analyse ergiebt die Formel $C_{11}H_{11}N$. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_6O + HCl = C_{11}H_{11}N + 2\,H_2O + 2\,H + CH_3Cl.$$

Die Bildung der Base erfolgt auch, wenn unter sonst gleichen Umständen das Nitrobenzol weggelassen oder wenn 1) an Stelle der Salzsäure andere Säuren und Kondensationsmittel oder 2) an Stelle von Aceton dessen Kondensationsprodukte, Mesityloxyd etc. angewendet werden. Aus anderen aromatischen Amidokörpern entstehen analoge Chinolinkörper. Dieselben sollen zur Farbstoffbildung Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit Aceton oder dessen Kondensationsprodukten, eventuell unter Zusatz eines Oxydationsmittels, Nitrobenzol oder dergleichen.

2) Nr. 35133 (vom 14. Juli 1885 ab).

Titel: Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen.

Inhalt: Das Verfahren beruht auf der Einwirkung bis jetzt nicht isolirter Kondensationsprodukte, welche aus Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Salzsäure entstehen, auf aromatische Amidokörper. Dieselben bilden sich allgemein, wenn Amidokörper mit einem mit Salzsäuregas gesättigten Gemisch von Aldehyden und Ketonen behandelt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Chinolinderivate sind im Pyridinkern in γ-Stellung substituirte Chinoline.

Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

1. Chinaldin aus Anilin, Aceton und Aldehyd. Aceton und Paraldehyd werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt und in das Gemisch in der Kälte Salzsäuregas bis zur Sättigung geleitet. Alsdann wird das Gemisch zu einer Lösung der molekularen Menge Anilins in koncentrirter Salzsäure gebracht und das Ganze mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Alkalisiren fällt ein Basengemenge aus, welches neben unangegriffenem Anilin der Hauptmenge nach aus einer Chinolinbase besteht. Durch Rektificiren wird die bei 264° siedende tertiäre Base isolirt. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, farblose Base hat nach den Analysen derselben und ihrer Derivate die Formel $C_{11}H_{11}N$. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie eine bei 240° schmelzende und in glänzenden Blättchen krystallisirende Lepidinkarbonsäure von der Formel $C_9H_5N\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$. Sie giebt sich demnach als ein im Pyridin dimethylirtes Chinolin zu erkennen. Die Reaktion der Basenbildung entspricht der Gleichung:

$$CH_3CHO + CH_3COCH_3 + C_6H_5NH_2HCl = C_{11}H_{11}N + 2\,H_2O + H_2HCl.$$

Reines Aceton giebt keine Chinolinbase mit Anilin. Paraldehyd allein giebt nach Döbner und v. Miller α-Chinaldin. Bei Anwendung eines Gemisches von Aceton und Aldehyd entsteht, zumal wenn das Aceton etwas im Ueberschuss angewandt worden ist, keine Spur α-Chinaldin, sondern nur die Base $C_{11}H_{11}N$.

2. γ-Methylchinolin (Lepidin) aus Formaldehyd, Anilin und Aceton. Ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemenge von Formaldehyd resp. Methylal, mit Aceton (entsprechend ihrem Molekulargewicht) wird zu einer Lösung der molekularen Menge Anilins in koncentrirter Salzsäure gebracht, und das Ganze mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Alkalisiren lässt sich aus dem Basengemenge eine tertiäre Chinolinbase isoliren, die bei 255° (uncorrigirt) siedet, und die nach Siedepunkt, Analyse und nach Krystallform und Schmelzpunkt ihres Golddoppelsalzes $C_{10}H_9N.HClAuCl_3$ (191°), des Pikrats $C_{10}H_9N[C_6H_2(NO_3)_3OH]$ (209°), des Chromats: $(C_{10}H_9N)_2Cr_2O_7H_2$ (zersetzt bei 100 bis 101°), des Platinats $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ als vollkommen identisch mit dem bisher nur aus den Chinaalkaloïden dargestellten Chincholepidin sich erwies. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

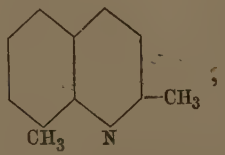
$$HCHO + CH_3.CO.CH_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{10}H_9N.HCl + 2H_2O + H_2.$$

Nach den Untersuchungen von Claisen und Schmidt bilden sich stets, wenn Aldehyde mit Ketonen der Formel CH_3COR unter dem Einfluss kondensirender Mittel reagiren, Ketone zufolge der Gleichung:

$$RCHO + CH_3.COR = RCH=CH-COR + H_2O.$$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Ketone die Basenbildung veranlassen. Die Isolirung dieser Ketone aus dem Kondensationsprodukt ist zur Synthese der Chinolinbasen nicht erforderlich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von in γ-Stellung am Pyridinkern substituirten Chinolinen und Chinaldinen durch Einwirkung eines Gemenges von Ketonen und Aldehyden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte auf aromatische Amidokörper. Als hierzu verwendbare Amidokörper sind zu bezeichnen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin, Amidoanthracen, Amidoalizarin, Amidobenzoësäure, Amidophenol und dessen Alkyläther. Von Ketonen finden die folgenden Verwendung: Dialkylketone, wie z. B. Dimethylketon, ferner aromatische Ketone, wie Acetophenon. Von Aldehyden werden beansprucht: Formaldehyd, Acetaldehyd (Paraldehyd), Amylaldehyd, weiter die Acetale, wie Acetal, Methylal, ferner aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd.

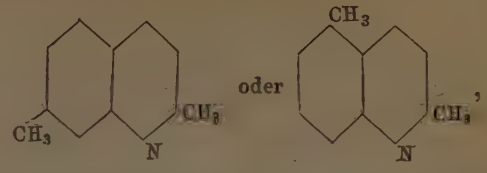
o-Toluchinaldin[1]): $C_{11}H_{11}N =$ 

;

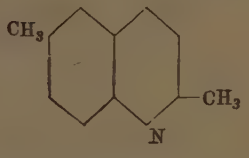
siedet bei 252°. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Durch Zinn und Salzsäure geht es in eine bei 260

[1]) Ber. (1883) **16**, 2469.

bis 262° siedende Tetrahydrobase über, die ein schwer lösliches salzsaures Salz bildet. Das Methylderivat aus dieser Hydrobase siedet bei 242 bis 245°.

m-Toluchinaldin[1]:  oder ,

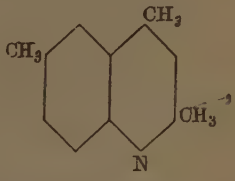
schmilzt bei 61° und siedet bei 264 bis 265°. Es krystallisirt aus Alkohol oder Petroleumäther in langen, strahlenförmig gruppirten Nadeln.

p-Toluchinaldin[2]: $C_{11}H_{11}N =$  ,

bildet grosse, farblose, rhombische Prismen, die bei 60° schmelzen und bei 266 bis 267° destilliren. Es ist leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich. Die besten Krystalle werden durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten. Das Tetrahydro-*p*-toluchinaldin ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 267° siedende Flüssigkeit.

Dimethylchinaldin: $C_{12}H_{13}N$,

entsteht nach L. Berend[3] durch Einwirkung von Paraldehyd auf Xylidin aus *o*-Xylol. Es ist wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löslich und schmilzt bei 69 bis 70°.

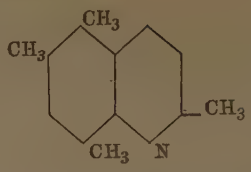
Das isomere Dimethyltoluchinolin:  ,

wurde von Pfitzinger[4] aus *p*-Toluidin, Aceton, Paraldehyd und Salzsäure dargestellt. Es siedet bei 277 bis 278°.

---

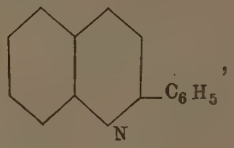
[1]) Ber. (1883) **16**, 2471. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2470. — [3]) Ber. (1884) **17**, 653; vergl. W. Merz, Ber. (1884) **17**, 1158. — [4]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **32**, 240.

ψ-Kumochinaldin[1]: $C_{13}H_{15}N$ =



entsteht durch Digestion von krystallisirtem ψ-Kumidin (Schmelzp. 63°) mit Paraldehyd und koncentrirter Salzsäure bei 100 bis 110°. Es siedet bei 297 bis 300° und erstarrt bei +20° zu einer Krystallmasse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Es bildet ein schwer lösliches Platinsalz und ein in goldgelben Nadeln krystallisirendes Chromat: $(C_{13}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$.

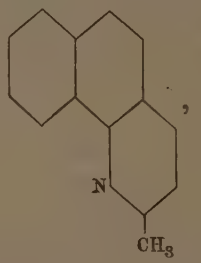
Phenylchinolin: $C_{15}H_{11}N$ =



wurde von E. Grimaux[2]) durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmtaldehyd, d. h. Phenylakroleïn, auf 170 bis 180° dargestellt. Es entsteht nach Döbner und v. Miller[3]) auch durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Anilin und Salzsäure am Rückflusskühler auf 200 bis 220° und nach Friedländer und Gohring[4]) durch Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Acetophenon.

Es bildet lange, bei 84° schmelzende Nadeln.

α-Naphtochinaldin[5]): $C_{14}H_{11}N$ =



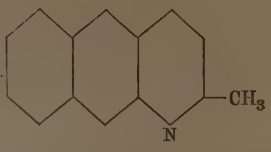
wird durch mehrstündige Digestion von 1 Thl. α-Naphtylamin, 1 Thl. Paraldehyd und 2 Thln. roher Salzsäure bei 100 bis 110° gewonnen. Nach beendigter Reaktion wird die Mischung mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Alkali das Naphtochinaldin abgeschieden, welches mittelst salpetriger Säure gereinigt wird.

Die Base ist eine schwere, über 300° siedende Flüssigkeit.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 1710. — [2]) Ber. (1883) **16**, 967. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1664; vergl. ibid. (1885) **18**, 1908; (1886) **19**, 525. — [4]) Ber. (1883) **16**, 1835. — [5]) Döbner und v. Miller, Ber. (1884) **17**, 1711.

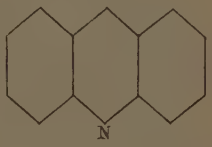
Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind in Wasser leicht löslich. Das Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol H_2O in Nadeln. Das Chromat bildet gelbe Krystalle.

β-Naphtochinaldin: $C_{14}H_{11}N$ =  ,

wird wie die isomere Verbindung dargestellt. Es bildet lange, bei 82° schmelzende Nadeln und siedet über 300°.

Das Platinsalz krystallisirt mit $2H_2O$.

d) Akridine.

Akridin[1]: $C_{13}H_9N$ =  .

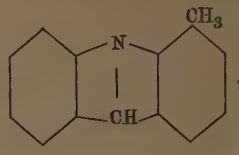
Im Rohanthracen sind stets beträchtliche Mengen von basischen Substanzen enthalten, welche zum grössten Theil aus dem von Gräbe und Caro[2]) zuerst aus dem Steinkohlentheer isolirten Akridin bestehen. Auch in dem durch Behandeln mit Lösungsmitteln gereinigten und dann sublimirten Anthracen, wie es zur Darstellung von Anthrachinon für Alizarin verwendet wird, findet sich stets Akridin. Dasselbe ist leicht zu erkennen, wenn man eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure kocht und filtrirt. Bei Anwesenheit von Akridin wird eine schön grün fluorescirende Lösung erhalten. Ist die Menge des in einem Anthracenrohmaterial vorhandenen Akridins bedeutend, so entsteht auf Zusatz von Kaliumdichromat zu der schwefelsauren Lösung ein Niederschlag von chromsaurem Akridin.

Gräbe[3]) erhielt das Akridin reichlich beim Durchleiten von *o*-Tolylanilin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhre. Aus Benzylidenanilin wurde unter denselben Umständen kein Akridin erhalten. Paratolylanilin giebt kein Akridin, sondern scheint ein

---

[1]) Ueber die Formel des Akridins vergl. Riedel, Ber. (1883) **16**, 1611; Bernthsen (1883) **16**, 1803; Ann. (1884) **224**, 1; Gräbe, Ber. (1883) **16**, 2828. — [2]) Ann. (1871) **158**, 265; Ber. (1870) **3**, 746; (1880) **13**, 99. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1370.

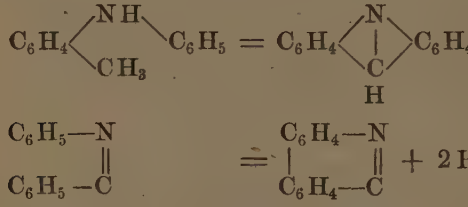
Methylkarbazol zu liefern, welches das Methyl in einem der beiden Benzolreste enthält. Wie die Tolylphenylamine verhalten sich auch die Ditolylamine. Orthoditolylamin liefert neben Akridin ein methy-

lirtes Akridin, dem der Bildung nach die Formel: 

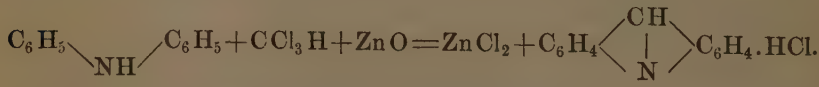
,

zukommt. Dagegen liefert *p*-Ditolylamin kein Akridinderivat. Vermuthlich geschieht die Bildung des Akridins bei der Darstellung des Steinkohlentheers ebenfalls aus dem *o*-Tolylanilin oder aus *o*-Ditolylamin. Dafür spricht auch die Entstehung grosser Mengen von Akridin bei der trockenen Destillation der nach dem Nitrobenzolverfahren erhaltenen Fuchsinrückstände.

Die oben erwähnte Bildungsweise des Akridins aus *o*-Tolylanilin und nicht aus Benzylidenanilin weist darauf hin, dass der Körper ein Anthracen- und kein Phenanthrenderivat ist.



Bestätigt wird diese Auffassung durch die Synthesen des Akridins aus Formyldiphenylamin, resp. Diphenylamin, Ameisensäure (oder Oxalsäure) und Chlorzink [Bernthsen und Bender[1])] oder aus Diphenylamin und Chloroform in Gegenwart von Chlorzink und Zinkoxyd oder besser von Chloraluminium [O. Fischer und G. Körner[2])]:



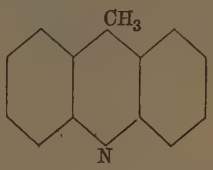
In reinem Zustande ist die Base farblos und krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol in vierseitigen, rhombischen Prismen, die bei 111° schmelzen. Das Akridin siedet über 360°. Von Wasser wird es wenig, von Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht aufgenommen. Die Lösungen fluoresciren blau. Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln entsteht Hydroakridin[3]):

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 767, 1883; Ann. (1884) **224**, 3. — [2]) Ber. (1884) **17**, 101. — [3]) Bernthsen und Bender, Ber. (1883) **16**, 1971; vergl. Gräbe, Ber. (1883) **16**, 2831.

$C_{13}H_{11}N = C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2\\NH\end{Bmatrix}C_6H_4$. Von Chromsäure wird das Akridin kaum angegriffen. Kaliumpermanganat oxydirt es zu einer Chinolindikarbonsäure (Akridinsäure): $C_9H_5N(CO_2H)_2$. Mit Brom entsteht eine schwer lösliche Verbindung. Salpetersäure erzeugt zwei Mononitroakridine (Schmelzp. 154° und 214°) und ein Dinitroakridin. Mit Wasserdampf ist es flüchtig. Die Lösungen des Akridins und seiner Salze afficiren stark die Schleimhäute. Auf zarteren Theilen der Haut verursacht das Akridin ein heftiges Brennen und reizt stark die Athmungsorgane. Diese Beschwerden werden von den Arbeitern, welche die Sublimation des Rohanthracens zu überwachen haben, stark empfunden, namentlich im Sommer. Als Mittel gegen das Brennen der Gesichtshaut wird Einreiben mit Fett empfohlen. Die physiologischen Versuche (Thierversuche mit Fröschen und Kaninchen), welche der Verfasser anstellen liess, haben keine besonders bemerkenswerthen und von anderen Hautreizmitteln verschiedenen Resultate ergeben.

Die Salze des Akridins sind meist gelb gefärbt und liefern grünblau fluorescirende Lösungen. Beim Kochen mit Wasser erleiden sie Zersetzung unter Spaltung in die freie Base und die betreffende Säure. Das Sulfat: $(C_{13}H_9N)_2 . H_2SO_4 + H_2O$, und das Chlorhydrat: $C_{13}H_9N . HCl + H_2O$, krystallisiren in Nadeln. Das saure Chromat: $(C_{13}H_9N) . H_2CrO_4$, bildet einen in Wasser schwer löslichen, gelben Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus viel Wasser kann es in Nadeln erhalten werden. Das salpetrigsaure Salz[1]: $C_{26}H_{18}N_2 . HNO_2 + 3H_2O$, verliert bei 70 bis 80° 2 Mol. H_2O. Aus Wasser krystallisirt es in gelben, langen, seidenglänzenden, bei 150 bis 151° schmelzenden Nadeln. — Das Pikrat[2]: $C_{13}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in Wasser, Alkohol oder Benzol schwer löslich.

Methylakridin: $C_{14}H_{11}N =$ 

Zusammens. 87,04 Proc. C, 5,69 Proc. H und 7,27 Proc. N.

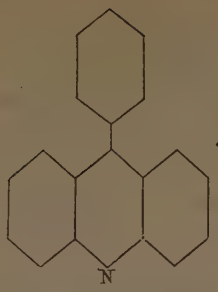
Das Methylakridin entsteht nach Besthorn und O. Fischer[3] durch Erhitzen von Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink. Zur Isolirung bedient man sich am besten des schön krystallisirenden salzsauren Salzes. Die Base krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, tafelförmigen Krystallen, die bei 114° schmelzen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen gelben Blättern.

---

[1]) Medicus, Ber. (1884) **17**, 196. — [2]) Anschütz, Ber. (1884) **17**, 438. — [3]) Ber. (1883) **16**, 74, vergl. ibid. (1883) **16**, 768, 1808 und 1820; Bernthsen, Ann. (1884) **224**, 34.

Phenylakridin[1]): $C_{19}H_{13}N$ =



Diese Base entsteht bei der Einwirkung von Benzoësäure, Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid auf Diphenylamin in Gegenwart von Chlorzink.

Sie wird auch erhalten, wenn man Benzoyldiphenylamin: $C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2$, mit dem gleichen Gewicht gepulverten Chlorzinks erst einige Stunden auf 210 bis 230°, dann 10 Stunden lang auf 260 bis 280° erhitzt. Die beste Ausbeute (48 Proc. der Theorie) wird nach Bernthsen erhalten, wenn man 5 Thle. Benzoësäure mit 7 Thln. Diphenylamin und 15 Thln. Chlorzink 10 Stunden auf 260° erhitzt.

Die Base schmilzt bei 181° und destillirt etwas über 400° ohne Zersetzung. Sie krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol, verhält sich also wie das Triphenylmethan, als dessen Derivat sie auch betrachtet werden kann. Durch Nitriren wurden Dinitrophenylakridin und Trinitrophenylakridin erhalten.

Das salzsaure Salz: $C_{19}H_{13}N.HCl$, krystallisirt aus salzsaurer Lösung in prachtvollen, goldgelben, dünnen Prismen, welche in der Kälte schwer löslich sind. Das Nitrat ist schwer löslich und krystallisirt in glänzenden, langen, glatten Nadeln. Das gelbrothe Sulfat ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kompakten, rhombischen Prismen. Das Pikrat, Chromat und Platindoppelsalz bilden gelbe Niederschläge.

Anhang: Indol und ähnliche Körper.

Indol: $C_8H_7N = C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH \\ [2]NH\text{——}\end{cases}$.

Das Indol kann als das innere Anhydrid eines *o*-Amidostyrolalkohols: $C_6H_4(NH_2).CH=CH(OH)$, betrachtet werden. Es wurde zuerst von Baeyer[2]) durch Destillation von Oxindol oder dem aus Indigo durch Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsprodukte mit Zinkstaub[3]) dargestellt und

[1]) A. Bernthsen, Ber. (1882) **15**, 3013; (1883) **16**, 767, 1810; Ann. (1878) **192**, 19; (1884) **224**, 12. — [2]) Ann. (1870) Suppl. **7**, 56; Ber. (1868) **1**, 17; vergl. (1879) **12**, 1314. Ueber Literatur des Indols vergl. Ber. (1884) **17**, 1067, 2507. — [3]) Daneben entsteht in kleiner Menge (0,3 Proc. vom Indigo) Skatol; Ber. (1880) **13**, 2339.

lässt sich aus fast allen Indigoderivaten auf demselben Wege erhalten. Ferner entsteht es beim Durchleiten von verschiedenen Anilinabkömmlingen (Aethyl-, Diäthyl-, Aethylmethylanilin etc.) und Orthotoluidinderivaten (Diäthyl-*o*-toluidin, Dimethyl-*o*-toluidin, Kumidin) durch glühende Röhren [1]), beim Erhitzen von *o*-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile [2]), beim Schmelzen von Karbostyril mit Kali [3]) und bei der Pankreasgährung von Eiweiss [4]).

Es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet farblose, bei 52° schmelzende Krystalle; aus Ligroïn krystallisirt es in grossen, atlasglänzenden Blättern, mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig; es siedet bei 245° unter theilweiser Zersetzung. Seine Dampfdichte wurde bei 218° zu 4,45 (berechnet 4,05 für C_8H_7N) gefunden. Die wässerige Lösung oder die Dämpfe von Indol färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschroth; die Farbe geht nach einiger Zeit in ein schmutziges Braunroth über. Mit Pikrinsäure liefert Indol in einer Lösung von Ligroïn lange, dunkelrothe Nadeln einer Verbindung: $C_8H_7N + C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche in Ligroïn fast unlöslich ist. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 182 bis 183° schmelzende Acetylindol.

Methylindole: C_9H_9N.

α-Methylindol (Methylketol [5]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = C.CH_3\\[2]NH\text{---}\end{cases}$. Das Methylketol wird erhalten, wenn man Benzylmethylketon: $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, in 4 Thle. stark rauchender Salpetersäure einträgt und das durch Ausfällen mit Wasser, Neutralisiren mit Soda und Ausschütteln mit Aether erhaltene Rohprodukt durch Zinkstaub und Ammoniak reducirt. Bei der Destillation mit den Wasserdämpfen geht das Methylketol über und bildet in Aether und Alkohol leicht lösliche Blättchen, welche bei 59° schmelzen. Wird es mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium gekocht, so entsteht eine bei 196° schmelzende Acetylverbindung. Zinn und Salzsäure erzeugen Hydromethylketol: $C_9H_{11}N$, welches ein farbloses Oel bildet, das eine starke Base ist. Eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat verwandelt das Methylketol in Acetyl-*o*-amidobenzoësäure.

β-Methylindol (Skatol [6]): $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)=\\[2]NH\text{---}CH\end{cases}$, wurde zuerst von Brieger aus den menschlichen Exkrementen erhalten, später neben Indol oft beobachtet.

Methylindol [7]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH\\[2]N(CH_3)\text{---}\end{cases}$, entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Verbindung $C_{10}H_9NO_2$ (Methylindolkarbonsäure), welche letztere sich durch Erwärmen der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure mit Salzsäure bildet. Es ist ein bei —20° nicht erstarrendes Oel.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 1262; (1883) **16**, 2927 und 2929. — [2]) Ibid. (1869) **2**, 679; Ann. (1872) **163**, 141. — [3]) Morgan, Chem. News **36**, 269. — [4]) Nencki, Ber. (1875) **8**, 336, 722. — [5]) Literatur: Ber. (1884) **17**, 2507. — [6]) Literatur: Ber. (1884) **17**, 2507. — [7]) Ber. (1884) **17**, 559.

Fünfzehntes Kapitel.

Diazoverbindungen und Hydrazine.

Diazoverbindungen und Hydrazine.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze primärer Amine tritt ein zweites Stickstoffatom unter Abspaltung von Wasser in den Rest der Base ein, und es entstehen sehr interessante Körper, welche allgemein als Diazoverbindungen bezeichnet werden. Dieselben sind Basen, aber man kennt sie nicht in freiem Zustande, sondern nur als Salze. Werden die letzteren mit Wasserstoff zuführenden Mitteln behandelt, so nehmen sie 2 Mol. Wasserstoff auf und gehen dabei in die Salze von Basen über, welche Hydrazine genannt werden. Letztere lassen sich aus ihren Salzen in freiem Zustande isoliren.

6. Diazoverbindungen.

Fast Alles, was wir über die Bildung und die Zersetzungen der Diazoverbindungen wissen, verdanken wir Peter Griess[1]), dem Entdecker jener merkwürdigen Substanzen. Die Anschauungen über die Konstitution derselben, welche den Thatsachen vollständig Rechnung tragen und jetzt fast allgemein angenommen sind, wurden aber zuerst von Aug. Kekulé[2]) entwickelt, und wollen wir dieselben auch unseren Betrachtungen zu Grunde legen. In Betreff der von Anderen aufgestellten Ansichten über die Konstitution der Diazoverbindungen sei auf die unten[3]) gegebene Literaturzusammenstellung verwiesen.

---

[1]) P. Griess, Ann. (1858) **106**, 123; (1860) **113**, 201; (1861) **117**, 1; (1861) **120**, 125; (1862) **121**, 257; (1866) **137**, 39. — [2]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 700; Chemie der Benzolderivate (1867) **1**, 223. — [3]) Griess, Ann. (1860) **113**, 217; (1864) **131**, 98; Ber. (1874) **7**, 1618; (1876) **9**, 132, 627, 1653; Erlenmeyer, Zeitschr. f. Ch. 1861, 176; (1863) 678; Ber. (1874) **7**, 1110; Butlerow, Zeitschr. f. Ch. 1863, 511; Strecker, Ber. (1871) **4**, 786; Blomstrand, Ber. (1875) **8**, 51.

Da man mit Hülfe der Diazoverbindungen die Umwandlungen von primären Aminen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate und Phenole bewirken kann, indem man die Amidogruppe durch Wasserstoff, Halogenatome oder den Wasserrest ersetzt, und die Diazoverbindungen daher bei der Entscheidung von Stellungsfragen in der aromatischen Reihe ein wichtiges Hülfsmittel sind, so beanspruchten sie von jeher ein grosses, theoretisches Interesse. Dasselbe hat sich noch durch die Beobachtung gesteigert, dass die Diazoverbindungen bei der Behandlung mit Basen und Phenolen in Azokörper übergehen. Da nun aber diese Azokörper theilweise gute Farbstoffe sind, so hat die Klasse der Diazoverbindungen, welche für die sogenannten Azofarbstoffe im Grossen das ausschliessliche Ausgangsmaterial bilden, auch in technischer Beziehung grosse Wichtigkeit erlangt. Es ist daher angezeigt, dass wir diese eigenthümlichen Verbindungen im Folgenden ausführlich besprechen.

Konstitution der Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen enthalten eine aus zwei unter sich verbundenen Stickstoffatomen bestehende zweiwerthige Gruppe $-N=N-$, welche einerseits mit einem Kohlenstoffatom des Benzolrestes, andererseits mit einem Säurerest (Salze der Diazoverbindungen) oder dem Rest einer Base (Diazoamidoverbindungen, Diazoimide etc.) vereinigt ist.

In den aus einigen primären Diaminen darstellbaren Tetrazoverbindungen sind ganz analog zwei solcher N_2-Gruppen vorhanden. Man hat daher:

Salpetersaures Diazobenzol . . . . $C_6H_5.N=N.NO_3$,
Schwefelsaures Diazobenzol . . . . $(C_6H_5.N=N)_2SO_4$,
Salzsaures Diazobenzol . . . . . $C_6H_5.N=N.Cl$,
Platindoppelsalz des Diazobenzols . $(C_6H_5.N=N.Cl)_2PtCl_4$,
Golddoppelsalz des Diazobenzols . . $C_6H_5.N=N.Cl.AuCl_3$,
Bromwasserstoffsaures Diazobenzol . $C_6H_5.N=N.Br$,
Diazobenzolperbromid . . . . . $C_6H_5.N=N.Br_3$,
oder . . . . . $C_6H_5.N-N.Br$ (Br, Br),

Diazobenzolimid . . . . . $C_6H_5.N$

Diazoamidobenzol . . . . . $C_6H_5.N=N.NH.C_6H_5$,
Diazobenzolsilberoxyd . . . . . $C_6H_5.N=N.OAg$.

Salpetersaures Tetrazodiphenyl . . . $\begin{matrix} C_6H_4.N = N.NO_3, \\ | \\ C_6H_4.N = N.NO_3 \end{matrix}$

Schwefelsaures Tetrazodiphenyl . . . $\left.\begin{matrix} C_6H_4.N = N \\ | \\ C_6H_4.N = N \end{matrix}\right\} SO_4$ u. s. w.

Bildung der Diazoverbindungen.

Lässt man salpetrige Säure auf wässerige Lösungen von Salzen der primären Amine unter Abkühlung einwirken, so bilden sich Salze von Diazoverbindungen:

$$\underset{\text{(Salpetersaures Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HNO_3} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{(Salpetersaures Diazobenzol)}}{C_6H_5.N = N.NO_3}.$$

Geht man von primären Diaminen aus, so erhält man ganz analog zusammengesetzte Tetrazoverbindungen:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2.HNO_3 \\ | \\ C_6H_4.NH_2.HNO_3 \\ \text{(Salpetersaures Diamido-diphenyl)} \end{matrix} + 2HNO_2 = 4H_2O + \begin{matrix} C_6H_4.N = N.NO_3 \\ | \\ C_6H_4.N = N.NO_3. \\ \text{(Salpetersaures Tetrazo-diphenyl)} \end{matrix}$$

Handelt es sich um die Darstellung von Diazoverbindungen in fester Form, so leitet man die aus Salpetersäure und arseniger Säure oder Stärke bereitete gasförmige salpetrige Säure in einen mit Eis abgekühlten Brei, welcher aus dem salpetersauren Amin und etwas Wasser besteht. Sobald Lösung eingetreten ist, und die salpetrige Säure unabsorbirt entweicht, verdrängt man die gelöste salpetrige Säure durch Einblasen von Luft und versetzt die Lösung mit Alkohol und Aether, worauf sich das salpetersaure Salz der Diazoverbindung gewöhnlich in Krystallen, seltener als Oel, abscheidet.

Nach Witt[1]) enthält die aus arseniger Säure, Stärke etc. und Salpetersäure erzeugte Säure nur wenig N_2O_3 und besteht hauptsächlich aus N_2O_4. Hingegen gab Lunge[2]) an, dass die aus Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und dicker Stärkemilch beim Erhitzen auf dem Wasserbade entweichenden Dämpfe hauptsächlich aus N_2O_3 bestehen. Eine von N_2O_4 freie, aus N_2O_3 bestehende Säure lässt sich jedoch nur aus einer Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 specif. Gewicht (bei 20°) erzeugen; eine stärkere Salpetersäure giebt Gemische von N_2O_3 mit N_2O_4.

Witt[3]) nimmt an, dass die gasförmige N_2O_3 nicht existirt, sondern dass die Dämpfe, welche aus Salpetersäure mit Arsenik oder Stärke entstehen, aus NO und N_2O_4 bestehen. Wird trockene Untersalpetersäure in

[1]) Ber. (1878) **11**, 755. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1229, 1641; (1882) **15**, 495. — [3]) Ber. (1879) **12**, 2188.

eine mit Natrium getrocknete Lösung von Anilin in Benzol geleitet, so scheiden sich quantitativ weisse Krystalle von reinem Diazobenzolnitrat ab:

$$C_6H_5.N\ \left|\overline{H_2+O}\right|\ NO.NO_2 = C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O.$$

Leitet man hingegen die sogenannte salpetrige Säure N_2O_3 Lunge's in eine solche Lösung, so entweicht farbloses Stickoxyd, während gleichzeitig das N_2O_4 unter Bildung von Diazobenzolnitrat absorbirt wird, ein Beweis, dass man es mit einem Gemisch von NO und N_2O_4 zu thun hat.

Sollen Lösungen von Diazoverbindungen dargestellt werden, so bedient man sich ganz allgemein des Natriumnitrits und der Salzsäure, welche man auf die mit Eis abgekühlten Lösungen des salzsauren Salzes der primären Base einwirken lässt. Die Reaktion verläuft bei dem salzsauren Anilin quantitativ in folgender Weise:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + HCl + NaNO_2 = C_6H_5.N{=}N.Cl + NaCl + 2H_2O.$$

Man benutzt im Laboratorium titrirte, etwa 10 procentige Lösungen von Natriumnitrit. Ist die genügende Menge Natriumnitrit in die Lösung der mit der genügenden Menge Salzsäure angesäuerten Anilinsalze eingetragen, so darf Jodkaliumstärkepapier sich nicht blau färben. Die Reaktion tritt jedoch bei dem geringsten Ueberschusse von Nitrit sofort hervor. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass bei einigen Basen die Umwandlung in die Diazoverbindung einige Zeit erfordert.

Von lediglich historischem Interesse sind folgende Bildungsweisen der Diazoverbindungen. Nach Koninck[1]) kann auch das Nitrosylbromid mit Aminen Diazoverbindungen liefern. Pabst und Girard[2]) liessen sich ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen unter Anwendung der Bleikammerkrystalle: $SO_2(OH)(NO_2)$, oder des daraus zu erhaltenden Nitrosylchlorids, ferner des Nitrosylbromids oder der entsprechenden Acetate oder Nitrate ertheilen. Nach einem bereits erloschenen Patente von R. Möhlau[3]) erhält man Diazoverbindungen, wenn man Zinkstaub und eine Säure auf die salpetersauren Salze primärer aromatischer Amine in der Kälte einwirken lässt. Amidosäuren werden mit Zinkstaub und Salpetersäure in die Diazosulfosäuren umgewandelt.

Das salpetrigsaure Natron oder Natriumnitrit: $NaNO_2$ (Molekulargewicht 69), kommt in fast farblosen Krystallen in den Handel. Das technische Präparat ist meistens ziemlich rein und enthält gewöhnlich 95 bis 98 Proc., bisweilen sogar 99 Proc. $NaNO_2$. Es dient in grossen Massen zur Darstellung von Azofarbstoffen, ausserdem zu der Bereitung von Nitrosoverbindungen, besonders

---

[1]) Ber. (1869) 2, 122. — [2]) D. R.-P. Nr. 6034 vom 17. December 1878 ab; erloschen; Ber. (1879) 12, 365. — [3]) D. R.-P. Nr. 25 146 vom 9. Mai 1883 ab; erloschen.

für Nitrosodimethylanilin, aus welchem das Methylenblau gewonnen wird. Zu seiner Werthbestimmung wird es mit Chamäleonlösung titrirt. Hierbei verfährt man nach A. Kraft[1]) in folgender Weise. Man löst, um eine gleichmässige Durchschnittsprobe zu erhalten, 100 g des zu untersuchenden Nitrits in Wasser auf und verdünnt mit Wasser, bis man ein Liter Flüssigkeit erhalten hat. Von dieser Flüssigkeit werden 25 ccm herausgenommen und mit Wasser zum Liter verdünnt, schliesslich werden von dieser verdünnten Flüssigkeit 50 ccm abgenommen und mit Wasser zum Liter verdünnt. Man hat alsdann eine Lösung von 0,125 g im Liter. Dieser Lösung werden 30 bis 40 ccm Chamäleonlösung, welche 4 g $KMnO_4$ im Liter enthält, zugegeben. Man fügt im feinen Strahle etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und entfärbt mit einem Ueberschusse von Eisenoxydulammoniaklösung, welche 28 g schwefelsaures Eisenoxydulammoniak im Liter enthält und auf die Chamäleonlösung gestellt ist, und titrirt dann wieder mit der Chamäleonlösung bis zur schwachen Rothfärbung. Da zur Färbung von 1 Liter Wasser ca. 0,2 ccm Chamäleonlösung nöthig sind, so werden diese in Abzug gebracht. Etwa vorkommender Gehalt an freiem Alkali ist alkalimetrisch zu bestimmen.

Ueber die Bildung der Diazoamidoverbindungen ist unten berichtet.

Verhalten der Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen zeichnen sich durch eine grosse Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit aus. Ihre Salze, weniger die Diazoamidoverbindungen, sind in fester Form meistens sehr explosiv und können im trockenen Zustande leicht durch Erhitzen, Schlag oder Stoss zum Explodiren gebracht werden. Letzteres geschieht mit grosser Heftigkeit, so dass beim Arbeiten mit grösseren Mengen festen Diazoverbindungen die grösste Vorsicht geboten ist.

Die Salze der Diazoverbindungen sind sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich und können daher durch Zusatz dieser Flüssigkeiten zu den wässerigen Lösungen abgeschieden werden. Sie sind meistens krystallinisch und bilden weisse oder gelblich gefärbte Nadeln. Die Perbromide besitzen eine gelbe oder rothe Farbe. Die Diazoamidoverbindungen sind meist gelb oder roth gefärbt und krystallinisch.

Die wichtigsten Zersetzungen der Diazoverbindungen sind folgende:

1. Darstellung von Kohlenwasserstoffen. Kocht man die Salze — und zwar am besten die Sulfate — der Diazoverbindungen mit Alkohol, so bildet sich die betreffende Säure und Aldehyd, und die N_2-Gruppe wird unter Stickstoffentwickelung durch Wasserstoff ersetzt. Es können auf diesem Wege die Diazoverbindungen und somit auch die primären Aminbasen in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden:

[1]) Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungen. Berlin 1884, S. 290.

$$\underset{\text{(Schwefelsaures Diazobenzol)}}{C_6H_5.N=N.SO_4H} + \underset{\text{(Alkohol)}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{(Aldehyd)}}{C_2H_4O} + H_2SO_4 + \underset{\text{(Benzol)}}{C_6H_6} + N_2.$$

Zur Ausführung dieser Reaktion ist es nicht nöthig, die Diazoverbindungen in reinem Zustande abzuscheiden. Man kann statt dessen einfacher die freie Base in eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit oder Amylnitrit eintragen und stehen lassen oder gelinde erwärmen. Oefters ist es empfehlenswerth, die Base in koncentrirter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit salpetriger Säure zu sättigen und mit einem Ueberschusse von Alkohol zu kochen.

Dabei muss bemerkt werden, dass der Ersatz der Amidogruppe der primären Basen durch Wasserstoff durch Zersetzen der Diazoverbindungen mittelst Alkohol durchaus nicht immer glatt geht. Statt der erwarteten Kohlenwasserstoffe bilden sich öfters fast ausschliesslich die Aether von denjenigen Phenolen[1]), welche durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser gebildet werden. Dieses geschieht besonders, wenn man diese Reaktion auf die höheren Homologen des Anilins anwendet. Z. B. geht die aus dem festen Kumidin erhaltene Diazoverbindung beim Kochen mit Methylalkohol, Aethylalkohol oder Amylalkohol in die Methyl-, Aethyl- oder Amyläther des Kumenols über. Ganz analog ist diesen Reaktionen die Bildung von Phenyläther aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol. Ferner ist das Verhalten der Merkaptane gegen Diazoverbindungen dem der Alkohole sehr ähnlich. O. Stadler[2]) erhielt durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Aethylmerkaptan in Gegenwart von Natron eine Verbindung von der Formel $C_6H_4(SO_3Na)\,N=N.S.C_2H_5$, woraus beim Kochen mit Wasser die Sulfosäure des Aethylphenylsulfids entstand. Um aus Aminen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe darzustellen, ist es öfters geeigneter, statt von den Diazoverbindungen, von den Hydrazinen auszugehen und die letzteren mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Kupfervitriol oder Eisenchlorid zu behandeln[3]).

2. Umwandlung von Diazoverbindungen in Halogenderivate und Nitrile.

a) Chlorderivate werden nach Sandmeyer[4]) durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Diazoverbindungen dargestellt. Man

---

[1]) E. Wroblewsky, Zeitschr. (1870) N. F. 6, 164; Ber. (1884) 17, 2703; Hoffmeister, Ann. (1871) 159, 194; Fittica, Ber. 11, 1209; Hayduck, Ann. (1874) 172, 215; Zander, Ann. (1879) 198, 25; Brown, Ber. (1883) 16, 570; G. Schultz, Ber. (1884) 17, 468, 475; S. Haller, Ber. (1884) 17, 1887; A. W. Hofmann, Ber. (1884) 17, 1917; Ira Remsen, Ber. (1885) 18, 65. — [2]) Ber. (1884) 17, 2075. — [3]) Ber. (1885) 18, 90. — [4]) Ber. (1884) 17, 1633, 2650; vergl. ferner Griess, Ber. (1885) 18, 965.

bedient sich dazu am besten einer 10procentigen Kupferchlorürlösung, deren Bereitung bereits S. 222 beschrieben wurde. Zur Darstellung der Chlorverbindungen erhitzt man die primäre Base, verdünnte Salzsäure und die Kupferchlorürlösung zum Sieden und lässt eine Lösung von Natriumnitrit in Wasser einlaufen.

b) Bromverbindungen entstehen nach Sandmeyer[1]) unter Anwendung von Kupferbromür. Sie können auch erhalten werden, wenn man die aus den Diazoverbindungen mit Brom entstehenden Perbromide mit Alkohol kocht oder mit Soda erhitzt:

$$C_6H_5.N_2.Br_3 = Br_2 + N_2 + C_6H_5Br.$$

c) Jodderivate bilden sich einfach schon durch Behandeln der Salze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoffsäure, resp. Jodkalium:

$$C_6H_5.N = N.NO_3 + JH = HNO_3 + N_2 + C_6H_5J.$$

d) Cyanderivate (Nitrile) können nach Sandmeyer[2]) aus den Diazoverbindungen erhalten werden, wenn man die letzteren auf eine Lösung von Kupfervitriol in Cyankalium einwirken lässt.

Einige Diazoverbindungen[3]) gehen schon leicht beim Erhitzen ihrer Sulfate mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure in die entsprechenden Halogenderivate über, z. B. die Diazobenzoësäuren.

3. Kocht man die wässerigen Lösungen von Salzen der Diazoverbindungen, so entstehen unter Stickstoffentwickelung Phenole:

$$C_6H_5.N = N.SO_4H + H_2O = H_2SO_4 + N_2 + C_6H_5.OH.$$

Bei dieser Reaktion ist es für die Erzielung einer guten Ausbeute erforderlich, die Sulfate der Diazoverbindungen anzuwenden, auch scheint es manchmal geeignet, die zu kochende Lösung stark mit Schwefelsäure anzusäuern, wodurch Harzbildung vermieden wird. Die salpetersauren Salze der Diazoverbindungen liefern beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen Nitrophenole und sind daher weniger für die Darstellung von Phenolen aus Diazoverbindungen brauchbar.

4. Darstellung von Hydrazinen. Lässt man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kalium auf die Salze von Diazoverbindungen einwirken, so entstehen neben den entsprechenden Salzen die Kaliumsalze der schwefligsauren Diazoverbindungen:

$$C_6H_5.N = N.NO_3 + K_2SO_3 = KNO_3 + C_6H_5.N = N.SO_3K.$$

Saures schwefligsaures Kalium liefert hingegen die Kaliumsalze von Hydrazinsulfosäuren:

$$C_6H_5.N_2NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = KHSO_4 + HNO_3 + C_6H_5.N_2H_2.SO_3K.$$

[1]) Ber. (1884) **17**, 2652. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2653; (1885) **18**, 1492, 1496. — [3]) Ber. (1885) **18**, 960.

Die letzteren Verbindungen entstehen auch bei der Reduktion der schwefligsauren Diazoverbindungen mit schwefliger Säure oder besser mit Zinkstaub und Essigsäure und gehen beim Erhitzen mit Salzsäure in Hydrazine[1]) über:

$$\underset{\text{(Phenylhydrazinsulfosaures Kalium)}}{C_6H_5.N_2H_2.SO_3K} + HCl + H_2O = HSO_4K + \underset{\text{(Salzsaures Phenylhydrazin)}}{C_6H_5.NH.NH_2.HCl}.$$

5. Bei der Einwirkung von aromatischen Basen auf die wässerigen oder alkoholischen Lösungen der Salze von Diazoderivaten entstehen je nach der Konstitution jener Basen Diazoamidoverbindungen[2]) oder Amidoazoverbindungen. Die ersteren gehen nur aus primären Basen hervor. Sie bilden sich unter den gewöhnlichen Bedingungen stets dann, wenn das zu der Amidogruppe in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom des Benzolkerns nicht mit Wasserstoff, sondern mit anderen Atomen oder Atomgruppen vereinigt ist:

$$\underset{\text{(Salpetersaures } p\text{-Diazotoluol)}}{C_6H_4\begin{cases}[4]CH_3\\[1]N_2.NO_3\end{cases}} + \underset{(p\text{-Toluidin})}{C_6H_4\begin{cases}[4]CH_3\\[1]NH_2\end{cases}} = HNO_3 + \underset{(p\text{-Diazo-}p\text{-Amidotoluol})}{C_6H_4\begin{cases}[4]CH_3CH_3[4]\\[1]N_2.NH[1]\end{cases}C_6H_4}.$$

In anderen Fällen, z. B. bei Anilin, wird zunächst eine Diazoamidoverbindung gebildet, welche jedoch leicht in Gegenwart von Anilinsalz sich in eine Amidoazoverbindung umwandelt:

I. $\underset{\text{(Salpetersaures Diazobenzol)}}{C_6H_5.N=N.NO_3} + \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} = HNO_3 + \underset{\text{(Diazoamidobenzol)}}{C_6H_5.N=N.NHC_6H_5}$,

II. $\underset{\text{(Diazoamidobenzol)}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + \underset{\text{(Salzsaures Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HCl} = \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{(Salzsaures Amidoazobenzol)}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2.HCl}$.

Hingegen liefern sekundäre oder tertiäre Basen, primäre Diamine und solche Homologen des Anilins, bei denen das zu der Amidogruppe in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom des Benzolkerns mit Wasserstoff verbunden ist, und bei denen dieses Wasserstoffatom sehr beweglich ist, keine Diazoamidoverbindungen, sondern wahrscheinlich direkt Amidoazoderivate. Als Beispiele mögen angeführt sein:

I. $\underset{\text{(Salzsaures Diazobenzol)}}{C_6H_5.N_2.Cl} + \underset{\text{(Diphenylamin)}}{C_6H_5.NH.C_6H_5} = HCl + \underset{\text{(Phenylamidoazobenzol)}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5}$.

II. $\underset{\text{(Salzsaures Diazobenzol)}}{C_6H_5.N_2.Cl} + \underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2} = HCl + \underset{\text{(Dimethylamidobenzol)}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2}$.

---

[1]) E. Fischer, Ann. (1878) **190**, 67. — [2]) Ueber die Konstitution der Diazoamidoverbindungen vergl. V. Meyer, Ber. (1881) **14**, 2447 Anm.

III. $C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\[3]NH_2\end{cases} = C_6H_5.N_2.[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\[4]NH_2\end{cases}.HCl.$

(Salzsaures Diazobenzol) (*m*-Phenylendiamin) (Salzsaures Diamidoazobenzol)

IV. $C_6H_4\begin{cases}[2]CH_3\\[1]N_2.Cl\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}[2]CH_3\\[1]NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[2]CH_3 & CH_3[3]\\[1]N=N & NH_2[4]\end{cases}C_6H_3.HCl.$

(Salzsaures *o*-Diazotoluol) (*o*-Toluidin) (Salzsaures Amidoazotoluol)

In ganz analoger Weise reagiren die Salze von aromatischen Basen auf Diazoamidoverbindungen. Das aus *p*-Toluidin darstellbare *p*-Diazo-*p*-amidotoluol liefert unter gewöhnlichen Umständen mit salzsaurem *p*-Toluidin[1]) kein Amidoazotoluol, es erzeugt hingegen mit salzsaurem Anilin: Amidobenzol-azo-paratoluol: $C_7H_7.N_2[1]C_6H_4[4]NH_2$,

o-Toluidin: Amidotoluol-azo-para-toluol: $C_7H_7.N_2[1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\[3]CH_3\end{cases}$,

m-Toluidin: Amidotoluol-azo-para-toluol: $C_7H_7.N_2[1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\[2]CH_3\end{cases}$.

Ein Amidoazotoluol kann jedoch auch aus *p*-Toluidin erhalten werden, wenn man eine Lösung von salzsaurem *p*-Toluidin in *p*-Toluidin mit *p*-Diazo-*p*-amidotoluol gelinde erwärmt.

Dieses so verschiedene Verhalten der einzelnen primären Amine gegen die Salze der Diazoverbindungen lässt es uns erklärlich erscheinen, dass die Basen selbst, wenn sie in freiem Zustande mit salpetriger Säure behandelt werden, sich je nach ihrer Natur verschieden verhalten, indem die einen in Diazoamidoderivate, die anderen sofort in Amidoazoverbindungen übergehen. Denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Basen zunächst ein Theil der letzteren in das Salz einer Diazoverbindung umgewandelt wird, welches dann weiter auf den noch unveränderten Theil der Base reagirt.

Nach diesen Betrachtungen sind die folgenden Reaktionen leicht verständlich.

a. Leitet man salpetrige Säure in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Anilin oder Naphtylamin ein, so bildet sich Diazoamidobenzol oder Diazoamidonaphtalin; beim längeren Stehen der Lösungen oder beim Einleiten von salpetriger Säure in warme alkoholische Lösungen werden Amidoazobenzol und Amidoazonaphtalin gebildet [Martius][2]).

b. Löst man 2 Mol. Anilin in Aether auf, fügt genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu und lässt in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man ohne Harzbildung schöne Krystalle von Diazoamidobenzol [V. Meyer und Ambühl][3]).

c. Nach Martius, A. W. Hofmann und A. Geyger[4]) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Toluidin, das in geschmolzenem Zu-

---

[1]) Nietzki, Ber. (1877) **10**, 664, 1156. — [2]) Zeitschr. f. Chem. (1866) N. F. **2**, 137. — [3]) Ber. (1875) **8**, 1074. — [4]) Ber. (1872) **5**, 475; O. N. Witt, ibid. (1877) **10**, 1309.

stande auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmt, Diazoamidotoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]CH_3 \\ [1]N=N.NH\end{matrix}\right.\begin{matrix}CH_3[4] \\ [1]\end{matrix}\Big\}C_6H_4$, während die beiden isomeren Basen *o*-Toluidin und *m*-Toluidin nach Nietzki[1]) unter denselben Bedingungen sofort in Amidoazotoluole übergehen, und zwar das

o-Toluidin in *p*-Amido-meta-toluol-azo-*o*-toluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]CH_3 \\ [1]N=N\end{matrix}\right.\begin{matrix}CH_3[3] \\ NH_2[4] \\ [1]\end{matrix}\Big\}C_6H_3$,

m-Toluidin in *p*-Amido-ortho-toluol-azo-*m*-toluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]CH_3 \\ [1]N=N\end{matrix}\right.\begin{matrix}CH_3[2] \\ NH_2[4] \\ [1]\end{matrix}\Big\}C_6H_3$.

Mit primären und sekundären Basen der Sumpfgasreihe werden nach Baeyer und Jäger[2]) nur Diazoamidoverbindungen und keine Amidoazoverbindungen erhalten. So liefert Aethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol Diazoäthylamin:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_2H_5.NH_2 = C_6H_5.N=N.NHC_2H_5 + HNO_3.$$

Mit Dimethylamin entsteht Diazobenzoldimethylamin:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + (CH_3)_2NH = C_6H_5.N=N.N(CH_3)_2 + HNO_3.$$

Aus beiden Diazoamidoverbindungen entsteht mit salzsaurem Anilin Amidoazobenzol. Tertiäre Basen der Fettkörperreihe wirken auf Salze von Diazoverbindungen, wie es scheint, nicht ein.

6. Gemischte Azoverbindungen, welche gleichzeitig Reste der Benzolreihe und Sumpfgasreihe enthalten, kann man darstellen, wenn man die Natriumverbindungen von Nitroverbindungen der Sumpfgasreihe mit den Salzen von Diazoverbindungen zusammenbringt. Man erhält nach dieser von V. Meyer[3]) entdeckten Reaktion z. B. aus Natriumnitroäthan und salpetersaurem Diazobenzol das Nitroäthan-azo-benzol neben Natronsalpeter:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + NaC_2H_4.NO_2 = NaNO_3 + C_6H_5.N=N.C_2H_4.NO_2.$$

Diazobenzolsulfosäure liefert mit Nitroäthan in alkalischer Lösung das Alkalisalz der Nitroäthan-azo-benzolsulfosäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}N=N \\ SO_3\end{matrix}\right\rangle + KC_2H_4NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}N=N.C_2H_4.NO_2. \\ SO_3K\end{matrix}\right.$$

Diese gemischten Azoverbindungen verhalten sich ganz ähnlich wie die Azoverbindungen der aromatischen Reihe. Sie sind gelbe Farbstoffe. Die hier angeführte Nitroäthan-azo-benzolsulfosäure lässt sich mit Schwefelammonium zu der neutral reagirenden Amidoäthan-azo-benzolsulfosäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N=N.C_2H_4.NH_2, \\ SO_3H\end{matrix}\right.$ reduciren, welche mit Zinn und Salzsäure (nach

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 664, 832. — [2]) Ber. (1875) **8**, 148. — [3]) Ber. (1875) **8**, 751, 1073, 1078; (1876) **9**, 384; (1879) **12**, 2285; (1885) **18**, 2563.

Art des Azobenzols) in eine benzidinartige Base: $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\C_2H_3(NH_2)_2\end{cases}$ (Diamidoäthyl-Amidobenzolsulfosäure), übergeht.

7. Das Verhalten der Salze von Diazoverbindungen gegen Phenole ist ein sehr bemerkenswerthes. Lässt man Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol einwirken, so bilden sich kleine Mengen von Phenyläther:

$$C_6H_5 . N_2 . SO_4H + C_6H_5OH = N_2 + H_2SO_4 + C_6H_5 . O . C_6H_5.$$

Diese Reaktion ist wahrscheinlich einer allgemeinen Anwendung fähig, jedoch bis jetzt nur zur Darstellung des Phenyläthers benutzt worden. Wenn man an Stelle von freiem Phenol Phenolkalium anwendet, so entsteht kein Phenyläther, sondern Oxyazobenzol und zwar dasselbe, welches auch aus Azobenzolsulfosäure gebildet und bei der Reduktion in Anilin und *p*-Amidophenol gespalten wird:

$$C_6H_5 . N_2 . NO_3 + C_6H_5 . OK = KNO_3 + C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OH.$$

Es tritt also der Rest $C_6H_5 . N = N$ — wie bei den oben angeführten Basen in den Benzolrest ein und zwar in diesem Falle mit Parastellung zu der Hydroxylgruppe resp. der Gruppe OK.

Analoge Umlagerungen, wie man sie von dem Diazoamidobenzol zu dem Amidoazobenzol verfolgen kann, sind bei der Bildung der Oxyazoverbindungen nicht beobachtet worden.

Auch bei der Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol bildet sich Oxyazobenzol — neben Dibenzol-azo-phenol: $C_{18}H_{14}N_4O$ — und ist dasselbe auf diese Weise von Griess sogar zuerst dargestellt worden. Es entsteht natürlich so, dass sich aus salpetersaurem Diazobenzol zunächst etwas Phenolbarium bildet, welches letztere auf das salpetersaure Diazobenzol einwirkt.

8. Die Salze von Diazoverbindungen reagiren mit Lösungen von Cyankalium und Cyaneisenverbindungen und liefern dabei noch wenig untersuchte Körper.

Diazobenzolchlorid: $C_6H_5 . N = N . Cl$,

bildet sich, wenn man in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 1 Mol. salzsaurem Anilin, gemengt mit 1 Mol. Salzsäure, 1 Mol. salpetrigsaures Natrium in ca. 10 Thln. Wasser gelöst einlaufen lässt.

Nach Möhlau[1]) entsteht es auch, wenn man 15,5 Thle. Anilin in 500 Thln. Wasser löst und nach dem Abkühlen mit Eis erst mit ungefähr 7 Thln. Zink-

[1]) D. R.-P. Nr. 25 146 vom 9. Mai 1883 ab (erloschen).

staub, darauf unter fortwährendem Rühren mit 34 Thln. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. versetzt.

Diazobenzolnitrat: $C_6H_5.N = N.NO_3$ [1]).

Das salpetersaure Diazobenzol wird bei der Behandlung von Diazoamidobenzol in ätherischer Lösung oder am leichtesten bei der Behandlung von salpetersaurem Anilin in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure bereitet.

Zur Darstellung leitet man einen langsamen Strom von salpetriger Säure in einen mit Eis gekühlten Brei von salpetersaurem Anilin und wenig Wasser, bis durch Kalilauge kein Anilin mehr aus der entstandenen braunen Lösung abgeschieden wird. Hierauf wird von den meistens auftretenden braunen, harzigen Verbindungen abfiltrirt, und die Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, wobei das salpetersaure Diazobenzol in langen, weissen Nadeln abgeschieden wird.

Das salpetersaure Diazobenzol ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Aus der wässerigen Lösung wird es auf Zusatz einer genügenden Menge Alkohol und Aether in langen, weissen Nadeln abgeschieden. In trockenem Zustande kann es längere Zeit aufbewahrt werden, ohne dass es Zersetzung erleidet. Durch Schlag und Stoss sowie beim Erhitzen explodirt es äusserst heftig. Beim Kochen mit Wasser liefert es Phenol, Stickstoff und Salpetersäure, sowie kleine Mengen von Nitrophenolen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol entstehen. Mit pikrinsaurem Natrium oder Pikrinsäure geht es in das in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether kaum lösliche, leicht zersetzliche Diazobenzolpikrat [2]) über. Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol liefert nach Griess [3]) mit einer kalten Lösung von Blutlaugensalz einen hellgelben Niederschlag, welcher aus Azobenzol, einem Körper $C_{18}H_{14}N_2$ und einem rothbraunen Oel besteht. Cyankalium erzeugt nach Gabriel [4]) eine gelbe, zersetzliche, bei 69° schmelzende Substanz von der Formel $C_6H_5.N = N.CN + HCN$. Schwefelwasserstoff liefert mit Diazobenzol wesentlich Schwefelphenyl; in geringer Menge entsteht gleichzeitig Diphenyldisulfid. Mit Dimethylamin und Diäthylamin bildet das salpetersaure Diazobenzol nach Baeyer und Jäger [5]) Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_5 . N = N . N(CH_3)_2$ und $C_6H_5 . N = N . N(C_2H_5)_2$. Durch Anilin wird es in Diazoamidobenzol verwandelt.

---

[1]) Vergl. Ber (1881) **14**, 1388. — [2]) Ber. (1875) **8**, 893; (1880) **13**, 43. — [3]) Ibid. (1876) **9**, 132. — [4]) Ibid. (1879) **12**, 1637; vergl. auch ibid. (1879) **12**, 2119. — [5]) Ibid. (1875) **8**, 148.

Diazobenzolsulfat: $C_6H_5.N = N.SO_4H$.

Das schwefelsaure Diazobenzol wird durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol und Aether in weissen Nadeln erhalten. Es ist beständiger als das Nitrat. Im Uebrigen zeigt es ganz dieselben Zersetzungserscheinungen wie das salpetersaure Salz.

Diazobenzolperbromid:

$C_6H_5.N = N.Br_3$ oder $C_6H_5.NBr - NBr.Br$,

entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in starker Bromwasserstoffsäure auf eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat oder Diazobenzolsulfat als ein braunrothes, bald erstarrendes Oel. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol kann es in gelben Blättern erhalten werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol oder bei der Destillation mit trockener Soda liefert es Brombenzol.

Diazobenzolplatinchlorid: $(C_6H_5.N = N.Cl)_2.PtCl_4$,

wird beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit Platinchlorid und Salzsäure erhalten und bildet gelbe Prismen.

Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N = N.NH.C_6H_5$.

Dieser von Griess[1]) zuerst dargestellte Körper kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden, welche alle darauf beruhen, dass ein Salz des Diazobenzols mit Anilin in Berührung kommt.

Darstellung. 2 Mol. Anilin werden in 3 Mol. Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, und in diese Lösung unter guter Kühlung 1 Mol. Natriumnitrit eingetragen. Der annähernd klaren Flüssigkeit werden 2 Mol. essigsaures Natrium in koncentrirter, wässeriger Lösung zugesetzt. Dabei scheidet sich das Diazoamidobenzol als ein citronengelber Niederschlag aus. Es wird durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt [B. Fischer][2]).

Das Diazoamidobenzol ist unlöslich in Wasser, ziemlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet goldgelbe, glänzende, bei 98° schmelzende Blätter oder platte Prismen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. Lässt man eine Lösung von Diazoamidobenzol in Alkohol oder Anilin mit einem Anilinsalz stehen, so wird das isomere Amidoazobenzol gebildet.

---

[1]) Ann. (1862) **121**, 258; (1866) **137**, 58; vergl. Zeitschr. (1866) N. F. **2**, 381; Ber. (1875) **8**, 1074; Ber. (1881) **14**, 2442. — [2]) Ber. (1884) **17**, 641.

p-Diazoamidotoluol[1]): $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]CH_3 \\ [1]N = N.NH\end{matrix}\right.\begin{matrix}CH_3[4] \\ [1]\end{matrix}\Big\} C_6H_4$,

wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Toluidin, das in geschmolzenem Zustande auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmt, erhalten und entsteht auch, wenn man ein Gemenge von 1 Thl. Amylnitrit, 2 Thln. *p*-Toluidin und 8 bis 10 Thln. Aether stehen und allmählich verdunsten lässt. Es bildet citronengelbe, bei 116,5° schmelzende Nadeln, welche beim Kochen mit Salzsäure in *p*-Kresol und *p*-Toluidin übergehen. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin oder Naphtylamin in alkoholischer Lösung auf 150° liefert es Farbstoffe. Von *p*-Toluidin wird es nicht verändert, mit Anilin, *o*-Toluidin und *m*-Toluidin geht es in Amidoazoverbindungen über.

α-Diazoamidonaphtalin[2]): $C_{10}H_7[\alpha]N = N.NH[\alpha]C_{10}H_7$.

Dieser, früher auch Diazoamidonaphtol genannte Körper entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsalz auf α-Naphtylamin und wird nach Martius am besten erhalten, wenn man eine schwach alkalische Lösung von salpetrigsaurem Natrium auf krystallisirtes, neutrales, salzsaures α-Naphtylamin giesst.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen, welche schon im Wasserbade zu einem Harz schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Explosion zersetzen. Mit den schwächsten Säuren spaltet es sich beim Erwärmen in Naphtylamin und Naphtol. Mit koncentrirten Mineralsäuren liefert es vorübergehend eine violette Lösung.

7. Hydrazine[3]).

Man unterscheidet primäre und sekundäre Hydrazine. Die letzteren, denen die allgemeine Formel $RR'.N—NH_2$ zukommt, werden durch Reduktion von Nitrosaminen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Die primären Hydrazine: $R.NH—NH_2$, entstehen durch Reduktion von Diazoverbindungen. Die letztere kann direkt durch Behandlung der betreffenden Diazoverbindung mit Zinnchlorür oder einer Diazoamidoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure geschehen. Oder es wird die Diazoverbindung zunächst mit saurem schwefligsaurem Alkali in ein hydrazinsulfosaures Salz verwandelt, welches letztere beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in das Hydrazin und schweflige Säure übergeht. Oder man lässt auf die Diazoverbindung ein neutrales schwefligsaures Salz einwirken. Dabei entsteht das Salz einer Diazosulfosäure. Durch Reduktion der letzteren mit Zinkstaub und Salzsäure wird

---

[1]) Martius, Hofmann und Geyger, Ber. (1872) **5**, 475; Nietzki, ibid. (1877) **10**, 664, 1156; Witt, ibid. (1877) **10**, 1309. — [2]) Martius, Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 137. — [3]) E. Fischer, Ann. (1878) **190**, 67; (1879) **199**, 281; (1882) **212**, 316; (1883) **221**, 261; (1885) **227**, 303; (1886) **232**, 236; vergl. Ber. (1875) **8**, 1587; (1876) **9**, 111; (1878) **11**, 2206; (1883) **16**, 661, 2597, 2976; (1884) **17**, 546, 572, 2032, 3028; (1885) **18**, 299, 311.

ein hydrazinsulfosaures Salz erhalten. Diese Reaktionen werden durch folgende Gleichungen erläutert:

$$R.N=N.Cl+K_2SO_3 = KCl+R.N=N.SO_3K$$
$$R.N=N.SO_3K+H_2 = R.NH-NH.SO_3K$$
$$R.NH-NH.SO_3K+HCl+H_2O = KHSO_4+R.NH-NH_2.HCl.$$

Phenylhydrazin: $C_6H_5.NH.NH_2$.

Dieser neuerdings in die Technik eingeführte, bei der Darstellung des Antipyrins benutzte und auch für die Zwecke der Photographie empfohlene Körper bildet sich durch Reduktion von Diazobenzolsalzen oder durch Erhitzen von phenylhydrazinsulfosauren Salzen mit koncentrirter Salzsäure.

Darstellung. a) Nach E. Fischer[1]) lässt man eine Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid in eine kalt gesättigte und mit Eis gekühlte Lösung von 2 Mol. Natriumsulfit (Na_2SO_3) unter Umrühren einfliessen, löst dann das ausgeschiedene diazobenzolsulfosaure Natron durch gelindes Erwärmen auf und neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure; die hierbei frei werdende schweflige Säure genügt, um den grössten Theil des gelben diazobenzolsulfosauren Natrons in weisses phenylhydrazinsaures Natron umzuwandeln; schliesslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung nach und nach, bis sie völlig entfärbt ist, mit Zinkstaub. Das auf diese Weise erhaltene hydrazinsulfosaure Natron wird in koncentrirter heisser Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt; wobei die Flüssigkeit sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin erstarrt. Aus den Mutterlaugen werden durch Eindampfen noch weitere Portionen gewonnen. Das salzsaure Salz wird durch Natronlauge zersetzt, wobei sich die Base als Oelschicht abscheidet. Sie wird abgehoben und destillirt.

b) V. Meyer[2]) empfahl eine Lösung von 50 Thln. Anilin in 1000 Thln. Salzsäure mit 37,5 Thln. Natriumnitrit in 250 Thln. Wasser zu diazotiren und mit 225 Thln. Zinnchlorür und 225 Thln. Salzsäure zu reduciren. Dabei scheidet sich sofort salzsaures Phenylhydrazin aus. — Die grosse Menge Salzsäure in dieser Vorschrift ist übrigens nicht nothwendig.

Das Phenylhydrazin bildet frisch destillirt ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, das beim Abkühlen erstarrt. Es schmilzt bei 23° und siedet unter 750 mm Ba. bei 233 bis 234°. Das specifische Gewicht beträgt 1,091 bei 21°. Mit den Wasserdämpfen ist es etwas schwerer als Anilin flüchtig. Durch Fehling'sche Lösung, Kupfersulfat, Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel wird es in Benzol verwandelt. Das rohe Phenylhydrazin enthält nach Pfitzinger[3]) einen schwefelhaltigen, bei 96° schmelzenden Körper, welcher sich leicht zersetzt.

---

[1]) Ann. (1878) **190**, 67; Ber. (1884) **17**, 572. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2976. — [3]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **32**, 430.

Das Phenylhydrazin kondensirt sich, wie alle Hydrazine, mit Leichtigkeit unter Austritt von Wasser mit Aldehyden und Ketonen[1]). Dabei entstehen charakteristische Verbindungen, deren Bildung man zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen benutzen kann. Mit Acetessigester entsteht zunächst unter Austritt von Wasser Phenylhydrazinacetessigester, welcher durch weitere Kondensation unter Austritt von Alkohol in Oxymethylchinizin sich umwandelt. Aus α-Naphtochinon entsteht mit Phenylhydrazin das auch auf anderem Wege darstellbare Benzol-azo-α-naphtol.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_6H_5.N_2H_3.HCl$, ist leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Blättchen. Sulfat: $(C_6H_5.N_2H_3)_2H_2SO_4$, und Nitrat: $C_6H_5.N_2H_3.HNO_3$, bilden ebenfalls Blättchen.

Dr. Emil Jacobsen in Berlin empfahl die Verwendung des Phenylhydrazins und anderer aromatischer Hydrazine in der Photographie und zwar zum Verstärken und Entwickeln von Negativtrockenplatten, Diapositiven und Emulsionspapieren (D. R.-P. Nr. 34 342 vom 5. März 1885, Klasse 57). Das besonders vorgeschlagene Phenylhydrazin wird entweder als freie Base in alkoholischer Lösung oder mit besserem Erfolg als Salz in Verbindung mit einem Alkali verwendet. Zu diesem Zweck wird eine vier- bis fünfprocentige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit einem Aequivalent Kaliumkarbonat versetzt und Natriumsulfitlösung zugesetzt. Letztere dient zur Haltbarmachung.

α-Naphtylhydrazin: $C_{10}H_{10}N_2$,

wird nach E. Fischer[2]) am besten durch Reduktion von α-Diazonaphtalinchlorid mit Zinnchlorür dargestellt und krystallisirt in Blättchen, welche bei 116 bis 117° schmelzen. Das salzsaure Salz: $C_{10}H_{10}N_2.HCl$, ist ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Salzsäure löslich und krystallisirt in feinen, langgestreckten Tafeln.

β-Naphtylhydrazin: $C_{10}H_{10}N_2$,

wird in derselben Weise, wie die isomere Verbindung dargestellt. Es schmilzt bei 124 bis 125°.

---

[1]) Vergl. besonders Ber. (1883) **16**, 661; (1884) **17**, 572. — [2]) Ann. (1886) **232**, 236.

Sechzehntes Kapitel.

Geschichte und Eintheilung der Azoverbindungen. — Azoxyverbindungen. — Azoverbindungen. — Hydrazoverbindungen.

8. Die Azoverbindungen.

Allgemeines. Das von Mitscherlich[1]) im Jahre 1834 durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali erhaltene, von ihm Stickstoffbenzid genannte Azobenzol war die erste Azoverbindung, welche dargestellt wurde. Später (1845) beobachtete Zinin[2]), dass der Bildung von Azobenzol bei dieser Reaktion die eines anderen Körpers, des Azoxybenzids (Azoxybenzols), vorangeht, welches erst bei der Destillation in Azobenzol umgewandelt wird. Gerhardt und Laurent[3]) untersuchten (1849) diese Verbindungen genauer. Zinin[4]) hatte bei dem Behandeln von Azobenzol mit Schwefelwasserstoff und dann mit Schwefelsäure das Sulfat einer Base, $C_{12}H_{12}N_2$, die er als Benzidin bezeichnete und für das direkte Reduktionsprodukt des Azobenzols ansah, erhalten. 1863 bewies jedoch A. W. Hofmann[5]), dass durch Schwefelwasserstoff zunächst Hydrazobenzol: $C_{12}H_{12}N_2$, gebildet wird, welches sich dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure in das isomere Benzidin (Di-para-amidodiphenyl) umlagert.

Zwei Abkömmlinge des Azobenzols, nämlich das Amidoazobenzol und das Triamidoazobenzol, werden schon seit längerer Zeit als Farbstoffe in den Handel gebracht. Trotzdem aber besassen die Azoverbindungen nur vorwiegend theoretisches Interesse, bis im Jahre 1876 Griess, Caro, Poirrier, Witt und später zahlreiche andere Chemiker die Darstellung einer Unzahl von Azoverbindungen, welche als Farbstoffe Anwendung finden können, die der sogenannten Azofarbstoffe, kennen lehrten.

---

[1]) Ann. (1842) **12**, 311. — [2]) J. pr. Ch. (1845) **36**, 93. — [3]) Jahresb. 1849, 442. — [4]) J. pr. Ch. (1845) **36**, 93. — [5]) Jahresb. 1863, 424.

Unter dem Namen „Azoverbindungen“ [1]) fasst man drei verschiedene Klassen von Körpern zusammen, nämlich die Azoxyverbindungen, welche die Gruppe $-\overset{\overset{O}{/\quad\backslash}}{N}-N-$, die eigentlichen Azoverbindungen, welche die Gruppe $-N=N-$, und die Hydrazoverbindungen, welche die Gruppe $-NH-NH-$ enthalten.

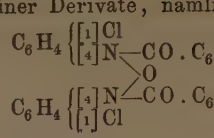
Die Glieder dieser drei Klassen können durch Reduktion oder Oxydation meistens in einander übergeführt werden. Sie bilden Zwischenprodukte zwischen den Nitroverbindungen und den primären Basen, indem sie durch Sauerstoffentziehung resp. Zuführung von Wasserstoff aus den ersteren gebildet werden. Man erhält z. B. von den Verbindungen des Benzols folgende Reihe:

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$,
Nitrosobenzol	$C_6H_5.NO$,
Azoxybenzol	$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \vert \quad\diagdown O \\ C_6H_5.N \end{matrix}$,
Phenylnitrolsäure . [2]):	$\begin{matrix} C_6H_5.N.OH \\ \vert \\ C_6H_5.N.OH \end{matrix}$,
Hydroazoxybenzol . . .	$\begin{matrix} C_6H_5.N-H \\ \diagdown O \\ C_6H_5.N-H \end{matrix}$,
Azobenzol	$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \Vert \\ C_6H_5.N \end{matrix}$,
Hydrazobenzol	$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ \vert \\ C_6H_5.NH \end{matrix}$,
Anilin	$C_6H_5.NH_2$.

In der That kann man aus dem Nitrobenzol durch Reduktion Azoxybenzol, aus diesem Azobenzol, hieraus Hydrazobenzol und schliesslich Anilin darstellen. Umgekehrt lässt sich das Anilin zu Azobenzol und dieses zu Azoxybenzol oxydiren. Auch lassen sich einige Azoverbindungen, z. B. das Dimethylazylin und Diäthylazylin [3]), durch salpetrige Säure in die entsprechenden Nitroverbindungen umwandeln. Es hat jedoch noch nicht gelingen wollen, Azoverbindungen oder Nitroverbindungen in Nitrosoverbindungen überzuführen. Die Phenylnitrolsäure ist noch nicht bekannt; auch das Hydroazoxybenzol ist noch nicht in freiem Zustande dargestellt worden,

[1]) Erlenmeyer, Zeitschr. 1863, 678; Wurtz, Ann. ch. ph. [4] 6, 475; Kekulé, Zeitschr. (1866) N. F. 2, 309, 689; Lehrbuch 2, 688. — [2]) Vergl. auch Ber. (1885) 18, 1136. — [3]) E. Lippmann und F. Fleissner, Ber. (1883) 16, 1421.

man kennt aber wahrscheinlich eins seiner Derivate, nämlich das Dibenzoyldichlorhydroazoxybenzol[1]):



A. Azoxyverbindungen.

Bildung. Die Azoxyverbindungen bilden sich meistens am leichtesten aus den Nitrokörpern mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und verdünnter Natronlauge, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder Aetzalkalien und Methylalkohol oder Aethylalkohol. Im letzteren Falle tritt eine Oxydation der Alkohole ein. Aus Methylalkohol entsteht Ameisensäure, aus Aethylalkohol Oxalsäure und Aldehyd, resp. die aus dem letzteren gebildeten Kondensationsprodukte: Aldehydharze etc. Uebrigens hängt die Bildung eines Azoxykörpers auch sehr von dem betreffenden Nitrokörper ab. Glatt verläuft die Reaktion nur bei dem Nitrobenzol und dessen Halogenderivaten. Aus Nitrotoluolen, Nitronaphtalin, Dinitrobenzol etc. entstehen hingegen sehr komplicirt zusammengesetzte stickstoffhaltige Verbindungen[2]).

Azoxykörper bilden sich auch bei der Oxydation von eigentlichen Azokörpern, besinders wenn letztere mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oder mt Salpetersäure behandelt werden.

Verhalten. Die Azoxyverbindungen sind nur in ganz reinem Zustande und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig. Für gewöhnlich zerlegen sie sich bei der Destillation in Azoverbindungen und primäre Amine. Um diese Zersetzung gut zu leiten, ist es empfehlenswerth, den Azoxyverbindungen Eisenfeile zuzusetzen.

Alkalische Reduktionsmittel verwandeln die Azoxykörper in Azo- und Hydrazokörper, saure in Aminbasen.

B. Azoverbindungen.

Diejenigen Substanzen, welche die zweiwerthige, mit zwei einwerthigen Kohlenstoffresten verbundene Gruppe — N = N — enthalten, bezeichnet man als eigentliche aromatische Azoverbindungen. Gemischte Azoverbindungen sind solche, welche der allgemeinen Formel R — N = N — R′ gemäss zu-

[1]) A. W. Hofmann und Geyger, Ber. (1872) 5, 917; vergl. auch Ber. (1885) 18, 1136. — [2]) Vergl. besonders H. Klinger, Ber. (1882) 15, 866; (1883) 16, 941.

sammengesetzt sind, in welcher R ein aromatisches, R′ ein Radikal der Fettreihe bedeutet.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N \\ \| \\ C_6H_5 - N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4(NO_2) - N \\ \| \\ CH_3.CO.CH_2 - N \end{matrix}.$$

(Azobenzol) (Nitrophenyl-azo-aceton)

Bildung der eigentlichen Azokörper.

1. Aus den Nitrokörpern. Nitrokörper gehen bei gemässigter Reduktion in Gegenwart von Alkalien meistens leicht zunächst in Azoxy-, dann in Azoverbindungen über. Besonders geeignete Reduktionsmittel sind Zinkstaub und verdünnte Natronlauge, Zinnoxydulnatron oder Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

Die Reaktion verläuft z. B. bei Nitrobenzol nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{2C_6H_5.NO_2} + 4H_2 = 4H_2O + \underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5.N=N.C_6H_5}.$$

2. Aus Nitrosoverbindungen. Nitrosobenzol und essigsaures Anilin liefern nach Baeyer[1]) Azobenzol. In analoger Weise geht nach C. Kimich[2]) das Nitrosophenol mit Anilin in Oxyazobenzol, mit *p*-Toluidin in Oxybenzol-azo-para-toluol über, daneben entstehen schwer lösliche, hoch schmelzende, sauerstoffhaltige Substanzen (Azophenine):

$$C_6H_5NO + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5.N=N.C_6H_5,$$
$$C_6H_4(OH)NO + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5.N=N.C_6H_4(OH).$$

3. Aus Azoxyverbindungen. Werden die Azoxyverbindungen in alkalischer Lösung reducirt, oder der trockenen Destillation unterworfen, oder mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so verlieren sie Sauerstoff und verwandeln sich in Azoverbindungen.

Azoxybenzol: $\begin{matrix} C_6H_5.N \\ | \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>\!O - O = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix}$ (Azobenzol).

Gleichzeitig bilden sich Amine.

Bei der Destillation grösserer Mengen von Azoxyverbindungen tritt unter heftiger Reaktion, öfters unter Feuererscheinung — z. B. beim Erhitzen von Dichlorazoxybenzol — meistens vollständige Zerstörung der Substanz ein. Man kann die Reaktion jedoch mässigen, wenn man nach H. Schmidt und G. Schultz der Azoxyverbindung Eisenfeile zumengt. Letztere trennt die einzelnen Theile der zu destillirenden Verbindung, bewirkt eine gleichmässige Vertheilung und daher auch gute Ausnutzung der Wärme und nimmt den frei werdenden Sauerstoff auf.

[1]) Ber. (1874) 7, 1638. — [2]) Ibid. (1875) 8, 1026.

4. Aus Hydrazoverbindungen. Dieselben gehen leicht durch Oxydation schon an der Luft, schneller mit Oxydationsmitteln in Azoverbindungen über. Bei der trockenen Destillation zerfallen sie in Azoverbindungen und Amine:

Hydrazobenzol: $2\begin{matrix}C_6H_5.NH\\|\\C_6H_5.NH\end{matrix} = 2\,C_6H_5NH_2 + \begin{matrix}C_6H_5N\\\|\\C_6H_5N\end{matrix}$ (Azobenzol).

Dieselbe Umwandlung erleiden — und zwar quantitativ — beim Kochen mit Salzsäure diejenigen Dichlor- und Dibromhydrazobenzole, deren Halogenatome sich in der Parastellung zu den — NH — NH-Gruppen befinden:

$$2\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[4]Cl\\[1]NH\end{cases}\\|\\C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\[4]Cl\end{cases}\end{matrix} = 2\,C_6H_4\begin{cases}[4]Cl\\[1]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[4]Cl\\[1]N\end{cases}\\\|\\C_6H_4\begin{cases}[1]N\\[4]Cl\end{cases}\end{matrix}.$$

(Di-*p*-chlorhydrazobenzol) (Di-*p*-chlorazobenzol)

5. Aus primären Aminen. Oxydationsmittel wie Kaliumferricyanid, Kaliumpermanganat [Glaser][1]), Chlorkalk (R. Schmitt), Chromsäure und Eisessig (Perkin) verwandeln die primären Amine in Azoverbindungen:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + 2\,O = 2\,H_2O + C_6H_5N = N.C_6H_5.$$

Lässt man Kalium auf Anilin einwirken, so entsteht Anilinkalium, welches nach R. Anschütz und G. Schultz durch Oxydation an der Luft in Azobenzol übergeht.

6. Aus Diazoverbindungen. Die wichtigste Bildungsweise der Azokörper und diejenige, nach welcher dieselben fast ausschliesslich im Grossen gewonnen werden, ist die aus den Diazoverbindungen. Es sind aus den letzteren jedoch nur substituirte Azokörper darstellbar und zwar Amido- oder Oxyazoverbindungen. Welche Gesetzmässigkeiten bei dieser Bildungsweise aus Salzen von Diazoverbindungen oder Diazoamidoverbindungen einerseits und Aminen oder Phenolen andererseits herrschen, ist näher bei den Azofarbstoffen aus einander gesetzt.

Verhalten der eigentlichen Azokörper.

Alkalische Reduktionsmittel (z. B. Schwefelammonium, Zinkstaub und verdünnte Natronlauge) führen die Azokohlenwasserstoffe in Hydrazoverbindungen über:

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. (1866) N. F. 2, 308.

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH_3 & CH_3[1]\\ [4]N & = & N[4]\end{Bmatrix}C_6H_4 + H_2 = C_6H_4\begin{Bmatrix}[1]CH_3 & CH_3[1]\\ [4]NH & - & HN[4]\end{Bmatrix}C_6H_4.$$

p-Azotoluol — *p*-Hydrazotoluol

Wird die Reduktion bei Gegenwart von Säuren vorgenommen, so findet öfters eine Umlagerung der Hydrazoverbindungen in benzidinartige Basen statt:

$$2C_{12}H_{10}N_2 + 2H_2 + 4HCl = \begin{matrix}C_6H_4[4]NH_2.HCl\\ |\ [1]\\ C_6H_4[4]NH_2.HCl\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_4[4]NH_2.HCl\\ |\ [1]\\ C_6H_4[2]NH_2.HCl\end{matrix}.$$

Salzsaures Benzidin — Salzsaures Diphenylin

Stärker reducirende Agentien (z. B. Zinnchlorür) bewirken aber öfters eine Spaltung der Azokörper, besonders der Amido- und Oxyderivate derselben, und zwar in der Art, dass aus der Gruppe — N = N — zwei Amidogruppen entstehen, wobei die Stickstoffatome an denjenigen Benzolkernen bleiben, mit welchen sie früher verbunden waren. Selbst Azobenzol liefert mit Zinnchlorür etwas Anilin, Amidoazobenzol wird glatt in Anilin und Phenylendiamin gespalten:

$$C_6H_5.N = N.C_6H_4.NH_2 + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2.$$

Oxyazobenzol liefert Anilin und Amidophenol:

$$C_6H_5.N = N.C_6H_4.OH + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)(OH).$$

Die leichte Spaltbarkeit der Azokörper ermöglicht es nicht nur, die letzteren von anderen ebenfalls reducirbaren stickstoffhaltigen Körpern der aromatischen Reihe zu unterscheiden, sondern gestattet es auch ziemlich leicht, die Konstitution der Azoverbindungen festzustellen.

Einige Azokörper liefern bei der Oxydation Azoxyverbindungen. Azobenzol wird in Eisessig mit Chromsäure in Azoxybenzol umgewandelt, mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, geht es in Trinitroazoxybenzol (Petrieff) über.

C. Hydrazoverbindungen.

Die Hydrazoverbindungen enthalten wie die primären Hydrazine die Gruppe — NH — NH —, welche jedoch nicht, wie in den letzteren Verbindungen, nur mit einem, sondern mit zwei einwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen verbunden ist. Sie entstehen durch Behandeln der Azoverbindungen mit gelinde reducirenden Mitteln, am besten mit Schwefelammonium, Eisenvitriol oder Zinkstaub und verdünnter Natronlauge u. s. w.:

$$C_6H_5.N = N.C_6H_5 + H_2S = C_6H_5.NH - NH.C_6H_5 + S.$$

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von Azobenzol wird der Schwefel nicht sofort abgeschieden, sondern bleibt zum grössten Theil in Lösung. Die Schwefelabscheidung tritt erst beim Erwärmen und dann plötzlich mit einer Farbenänderung ein. Es bilden sich offenbar zunächst Polysulfide des Ammoniums.

Die Hydrazoverbindungen gehen leicht, besonders wenn sie sich in Lösung befinden, schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch stärkere Oxydationsmittel, in Azoverbindungen und Wasser über:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NH\end{cases} \\ | \\ C_6H_4\begin{cases}NH\\CO.OH\end{cases} \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\N\end{cases} \\ \| \\ C_6H_4\begin{cases}N\\CO.OH\end{cases} \end{matrix}.$$

(Hydrazobenzoësäure) (Azobenzoësäure)

Die Wasserstoffatome der Hydrazoverbindungen können durch die Nitrosogruppe oder die Acetylgruppe ersetzt werden; man erhält so aus Hydrazobenzol Verbindungen von folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.NO \\ | \\ C_6H_5.N.NO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5.N.CO.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.N.CO.CH_3 \end{matrix}.$$

Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigen die Hydrazoverbindungen der Benzolreihe gegen Säuren[1]), indem sie durch dieselben eine molekulare Umlagerung erfahren und in Diamidoverbindungen der Diphenylreihe übergehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} \text{ liefert } \begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ | \,[1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ | \,[1] \\ C_6H_4[2]NH_2 \end{matrix},$$

(Hydrazobenzol) (Benzidin) (Diphenylin)

diese Umlagerung erfolgt ziemlich glatt, wenn das zu den beiden Stickstoffatomen in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatom mit Wasserstoff verbunden ist. Ist es jedoch mit Halogenatomen oder Alkoholradikalen vereinigt, wie z. B. bei dem *p*-Hydrazotoluol oder *p*-Dibromhydrazobenzol, so verfährt man bei der Umlagerung am besten in der Art, dass man die Hydrazoverbindung, oder auch die Azoverbindung in Alkohol löst, mit Zinnchlorür und etwas Schwefelsäure übergiesst und eine Zeit lang stehen lässt[2]).

Doch dabei ist die Bildung von primären Aminbasen, welche den Hydrazoverbindungen entsprechen, unvermeidlich, welche jedoch

---

[1]) Man bedient sich gewöhnlich der Mineralsäuren, vorzugsweise der Salzsäure zu diesen Umlagerungen. Stern [Ber. (1884) **17**, 379] und Bandrowski [Ber. (1884) **17**, 1181] zeigten, dass auch organische Säuren die Umlagerungen der Hydrazoverbindungen bewirken können. — [2]) G. Schultz, Ber. (1884) **17**, 463.

ausschliesslich neben Azoverbindungen entstehen, wenn man die der Parareihe angehörenden Hydrazoverbindungen mit Salzsäure kocht.

Schliesslich sei noch auf die Regelmässigkeiten aufmerksam gemacht, welche sich bei den Schmelzpunkten der Nitrokörper und der daraus darstellbaren Azoxy-, Azo-, Hydrazoverbindungen, Aminbasen und Diphenylbasen zeigen. Mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen, die Hydrazoverbindungen schmelzen jedoch wieder niedriger als die Azo- und selbst als die Azoxyverbindungen (ausgenommen Hydrazobenzol), und die Amidoderivate selbst niedriger als die entsprechenden Nitrokörper. Einen höheren Schmelzpunkt jedoch hat wieder die Diphenylbase der Reihe.

In der folgenden Tabelle sind einige gut untersuchte Repräsentanten dieser Verbindungen zusammengestellt.

	Nitrokörper	Azoxykörper	Azokörper	Hydrazokörper	Amidokörper	Diphenylbase
Benzol . . .	3°	37°	68°	131°	—8°	122°
Brombenzol meta .	56	111,5	125,5	107—109	18—18,5	152
Brombenzol para .	127	175	205	130	64	105
Chlorbenzol meta .	45	97	101	94	flüssig	163
Chlorbenzol para .	83	155—156	183	122	70—71	60

Specielle Beschreibung einiger Azoverbindungen.

Azoxybenzol: $C_{12}H_{10}N_2O = C_6H_5.\overset{O}{\diagup\diagdown}N{-}N.C_6H_5$,

wurde von Zinin[1]) durch Erhitzen von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Kali zuerst dargestellt. Bei dieser Reaktion bilden sich gleichzeitig Oxalsäure, Anilin [Muspratt und A. W. Hofmann][2]), schwarze, saure, nicht näher untersuchte Substanzen [Zinin, Laurent und Gerhard][3]), Aldehydharz, salpetrige Säure und Nitrophenol. Alexejeff[4]) erhielt das Azoxybenzol durch Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumamalgam. Durch Oxydation von Anilin mit übermangansaurem Kalium wurde es von Glaser[5])

[1]) J. pr. Chem. (1845) **36**, 93. — [2]) Ann. (1845) **54**, 27. — [3]) Ibid. (1850) **75**, 70; vergl. Merz und Coray, Ber. (1871) **4**, 981; Mitscherlich, Ann. (1834) **12**, 311. — [4]) Jahresber. 1864, 525. — [5]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 308.

gewonnen. Es kann auch durch Oxydation von Azobenzol mit Chromsäure in Eisessig erhalten werden.

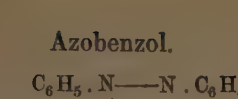
Darstellung. Man löst nach H. Klinger[1]) 1 Thl. Natrium in 25 Thln. Methylalkohol auf, setzt 3 Thle. Nitrobenzol zu und erhitzt die Lösung 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden. Dann wird der Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Dabei geht ameisensaures Natrium in Lösung, während das Azoxybenzol sich als hellgelbes, bald erstarrendes Oel abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe rein (Ausbeute 80 Proc.; berechnet 80,4 Proc.).

Das Azoxybenzol bildet blassgelbe, glänzende, bei 36° schmelzende Nadeln, die dem rhombischen System (Bodewig) angehören und unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. In reinem Zustande kann es in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigt werden. Bei Gegenwart anderer, nicht flüchtiger Substanzen, z. B. Kochsalz, Eisenfeile etc., zerfällt es leicht in Anilin und Azobenzol. Gelinde wirkende, alkalische Reduktionsmittel führen es in Azobenzol und in Hydrazobenzol über. Sehr stark reducirende Substanzen hingegen, z. B. Zinnchlorür in saurer Lösung, bilden zum grössten Theil aus Azoxybenzol sofort Anilin und wenig Hydrazobenzol resp. die durch Umlagerung des letzteren entstehenden Diphenylbasen [H. Schmidt und G. Schultz][2]).

Koncentrirte Salpetersäure verwandelt das Azoxybenzol nach Zinin[3]) zunächst in ein Gemenge von Nitroazoxybenzol (Schmelzp. 153°) und Isonitroazoxybenzol (Schmelzp. 49°); bei der Einwirkung eines Gemenges von koncentrirter Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure wird nach G. Schmidt[4]) Trinitroazoxybenzol gebildet, das nach Petrieff[5]) auch bei längerem Kochen von Azobenzol mit koncentrirter Salpetersäure von 1,54 specifischem Gewicht entsteht. Es bildet, aus Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht krystallisirt, bei 152° schmelzende Nadeln. Das Nitroazoxybenzol liefert bei vorsichtiger Reduktion mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung ein Gemenge von Amidoazoxybenzol: $C_6H_5 . N{-}{-}N . C_6H_4 . NH_2$, (O), welches blassgelbe, spröde, bei 138,5° schmelzende Blätter bildet, und Amidoazobenzol: $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NH_2$. Wird das Nitroazoxybenzol mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium behandelt, so bildet sich Amidoazoxybenzol, welches durch das Reduktionsmittel nicht weiter angegriffen wird, Anilin und *p*-Phenylendiamin. Diese beiden letzteren Basen rühren von der Zersetzung des Amidoazobenzols her. Zinn und Salzsäure oder Zink und Salzsäure verwandeln das Nitroazoxybenzol in ein Gemenge von Anilin und *p*-Phenylendiamin [G. Schmidt][6]). Das Isonitroazoxybenzol hingegen liefert nach Zinin keine Base, sondern einen indifferenten Körper, dem nach

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 866; vergl. ibid. (1882) **15**, 1575; (1883) **16**, 81, 941. — [2]) Ber. (1879) **12**, 484; Ann. (1881) **207**, 325. — [3]) Ann. (1860) **114**, 217. — [4]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 421. — [5]) Ber. (1873) **6**, 557; Zeitsch. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 264. — [6]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1872, S. 9 u. ff.; Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **6**, 417; Ann. (1862) **122**, 167.

Alexejeff[1]) die Konstitution:  zukommt. Eine isomere Verbindung entsteht nach Laurent und Gerhardt[2]) beim Kochen von Nitroazoxybenzol mit alkoholischem Kali.

Bei der Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure geht das Azoxybenzol in das isomere *p*-Oxyazobenzol: $C_6H_5.N=N.C_6H_4.OH$, über [Wallach und Belli][3]). Wird Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohre auf 230° erhitzt, so entsteht Violanilin [v. Dechend und Wichelhaus][4]), mit salzsaurem Diphenylamin wird nach Girard und Caventou[5]) Triphenylviolanilin, mit salzsaurem Toluidin ein Gemenge von Violanilin, Mauvanilin und Rosanilin gebildet.

Azobenzol: $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5.N=N.C_6H_5$.

Das Azobenzol wurde 1834 von Mitscherlich[6]) durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol mit Aetzkali und Destillation des erhaltenen Reaktionsproduktes dargestellt. Zinin[7]) zeigte 1845, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrobenzol zuerst Azoxybenzol gebildet wird, welches erst bei der Destillation in Azobenzol und Anilin übergeht. Noble[8]) erhielt Azobenzol bei der Reduktion von Nitrobenzol (1 Thl.) mit Essigsäure (1 Thl.) und viel Eisen (3 Thle.). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische [Werigo[9]), Alexejeff][10]) oder von Zinkstaub auf eine alkalische alkoholische Lösung von Nitrobenzol [Alexejeff][11]) wird ebenfalls Azobenzol erhalten. Merz und Coray[12]) stellten es durch direktes Behandeln von Nitrobenzol mit Kalihydrat dar, wobei gleichzeitig Azoxybenzol, Ammoniak, Anilin, brennbare Dämpfe und saure Harze gebildet werden. M. Siegfried[13]) beobachtete, dass Nitrobenzol durch eine Lösung von Phenol in überschüssiger 24 procentiger Natronlauge zu Azobenzol reducirt wird. Daneben entstehen Oxalsäure und Kohlensäure. Glaser[14]) erhielt Azobenzol bei der Oxydation von Anilin mit Kaliumper-

---

[1]) Monographie der Azoverbindungen, Kiew 1867, S. 55. — [2]) Ann. (1850) **75**, 71. — [3]) Ber. (1880) **13**, 525. — [4]) Ibid. (1875) **8**, 1614. — [5]) Ibid. (1879) **12**, 290. — [6]) Ann. (1834) **12**, 311. — [7]) J. pr. Ch. (1845) **36**, 93. — [8]) Ann. (1856) **98**, 253. — [9]) Ibid. (1865) **135**, 176. — [10]) Jahresber. f. 1864, 525; vergl. Rasenack, Ber. (1872) **5**, 364, und Alexejeff, ibid. (1873) **6**, 1209. — [11]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 497. — [12]) Ber. (1871) **4**, 981; vergl. Post und Hübner, ibid. (1872) **5**, 408. — [13]) J. pr. Ch. (1885) N. F. **31**, 542. — [14]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 308; Ann. (1867) **142**, 364.

manganat. Von R. Schmidt[1]) wurde es bei der Einwirkung von Chlorkalk (2 Atome wirksames Chlor auf 1 Mol. Anilin enthaltend) auf eine Lösung von Anilin in dem vierfachen Volum Chloroform dargestellt. Hierbei wird $^1/_3$ des Anilins in Azobenzol umgewandelt. Das Azobenzol bildet sich ausserdem durch Destillation von azobenzoësaurem Kupfer oder Silber, während die Kalk- und Kalisalze der drei isomeren symmetrischen Azobenzoësäuren in Azophenylen: $C_{12}H_8N_2$, übergehen [Claus][2]). Griess[3]) erhielt Azobenzol neben einem Körper $C_{18}H_{14}N_2$ und einem rothbraunen Oel bei der Einwirkung von Ferrocyankalium auf salpetersaures Diazobenzol. Nach Anschütz und G. Schultz[4]) liefern die halogensubstituirten Aniline Ortho-bromanilin, Meta-chloranilin und Parabromanilin, beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung nicht die entsprechenden Diamidodiphenyle, sondern Azobenzol. Daneben entsteht Anilin[5]).

Darstellung. Man lässt Zinkstaub und Natronlauge auf Nitrobenzol einwirken.

Das Azobenzol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt leicht in grossen, gelbrothen Krystallen, die bei 68° schmelzen. Es siedet bei 293°. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es[6]) in Ammoniak, Blausäure, Diphenyl, Anthracen und Chrysen. Reduktionsmittel verwandeln das Azobenzol zunächst in Hydrazobenzol (A. W. Hofmann), welches in Gegenwart von Mineralsäuren sofort in Benzidin (Zinin) und β-Diamidodiphenyl (H. Schmidt und G. Schultz) übergeht. Schwefelammonium, Zinkstaub in alkalischer Lösung liefern daher nur Hydrazobenzol, während mit Zinnchlorür, schwefliger Säure, Jodwasserstoffsäure sogleich das Gemenge der Diphenylbasen entsteht. A. Spiegel[7]) erhielt durch Erwärmen von Azobenzol in alkoholischer Lösung mit Ammoniumdisulfit unter Druck das Ammoniaksalz der Amidodiphenylsulfaminsäure: $C_{12}H_8\begin{cases}NH_2\\NH.SO_3H\end{cases}$, welche mit Schwefelsäure in Benzidin übergeht.

Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in essigsaurer Lösung, verwandeln das Azobenzol in Azoxybenzol. Rauchende Salpetersäure liefert zunächst das bei 137° schmelzende *p*-Mononitroazobenzol neben *p*-Dinitroazobenzol [Gerhardt und Laurent][8]), welches bei 206° schmilzt, und ölförmiges *m*-Dinitroazobenzol. Durch weiteres

[1]) J. pr. Ch. (1878) N. F. **18**, 196. — [2]) Ber. (1875) **8**, 41. — [3]) Ber. (1876) **9**, 132. — [4]) Ber. (1876) **9**, 1398; (1877) **10**, 1802. — [5]) Claus, Ber. (1882) **15**, 315; Claus und Roques, Ber. (1883) **16**, 909. — [6]) Ber. (1875) **8**, 37. — [7]) Ber. (1885) **18**, 1481. — [8]) Ann. (1850) **75**, 73; vergl. Ber. (1884) **18**, 1133: Ref. 627.

Nitriren der beiden ersteren Körper entstehen Trinitroazobenzole (Schmelzp. 169° und 180°). Bei längerem Kochen entsteht Trinitroazoxybenzol (Petrieff).

Zur Darstellung von Mononitroazobenzol wird 1 Thl. Azobenzol in 10 Thln. koncentrirter Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht gelöst, der nach einiger Zeit sich ausscheidende Krystallbrei mit Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewicht versetzt, rasch abfiltrirt, ausgewaschen, mit wenig Alkohol ausgekocht und aus viel Alkohol oder Eisessig krystallisirt.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Azobenzol ohne Veränderung gelöst, rauchende Schwefelsäure erzeugt Azobenzolmonosulfosäure [Griess][1]).

Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130° in zugeschmolzenen Röhren geht Azobenzol in Anilin, Para-chloranilin, Benzidin und eine andere nicht näher untersuchte Base (vielleicht β-Diamidodiphenyl) über [R. Schmitt und Siepermann][2]).

Hydrazobenzol: $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH—NH.C_6H_5$.

Das Hydrazobenzol wurde 1863 von A. W. Hofmann[3]) erhalten. Es entsteht bei der Reduktion von Azoxybenzol oder besser von Azobenzol mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung [Alexejeff][4]). Die Darstellung geschieht am besten, wie die des Azobenzols (s. o.) nur mit dem Unterschiede, dass man mehr Zinkstaub anwendet.

Das Hydrazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet weisse, bei 131° schmelzende Blättchen, die schon an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, in Azobenzol übergehen. Bei der trockenen Destillation wird es in Anilin und Azobenzol verwandelt. Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen das bei 105° schmelzende Diacetylhydrazobenzol: $C_{12}H_{10}N_2.(C_2H_3O)_2$, [H. Schmidt und G. Schultz][5]). In der Kälte entsteht nach Stern[6]) das bei 159° schmelzende Monoacetylhydrazobenzol. Mit Säuren erfährt das Hydrazobenzol eine molekulare Umlagerung und geht in ein Gemenge von zwei mit ihm isomeren Diamidodiphenylen: $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\|\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$ (Benzidin und β-Diamidodiphenyl), über (Zinin, A. W. Hofmann, H. Schmidt und G. Schultz).

---

[1]) Ann. (1870) **154**, 208; vergl. Skandarow, Zeitschr. (1870) N. F. **6**, 643; Claus, Ber. (1878) **11**, 762; Limpricht, ibid. **11**, 1044. — [2]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 314. — [3]) Jahresb. 1863, 424. — [4]) Zeitschr. (1868) N. F. **4**, 497. — [5]) Ann. (1881) **207**, 327. — [6]) Ber. (1884) **17**, 380.

Als Nitroamidohydrazobenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NO_2 \\ [1]NH\end{matrix}\right.-\left.\begin{matrix}NH_2[3] \\ NH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, ist aller Wahrscheinlichkeit nach diejenige Base zu betrachten, welche A. H. Church und W. H. Perkin[1]) bei der Einwirkung von Zinkblech und Salzsäure (letztere allmälig vorsichtig zugesetzt) auf eine alkoholische Lösung von *m*-Dinitrobenzol erhalten und als Nitrosophenylin beschrieben haben. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, leicht jedoch in Alkohol und Säuren löslich und wird von letzteren mit prächtig carmoisinrother Farbe aufgenommen. Von Wasserstoff *in statu nascendi* wird er bei längerer Einwirkung entfärbt.

m-Diamidohydrazobenzol (Hydrazoanilin): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NH_2 \\ [1]NH\end{matrix}\right.-\left.\begin{matrix}NH_2[3] \\ NH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, wurde von Haarhaus[2]) bei der Reduktion von *m*-Nitranilin mit Natriumamalgam erhalten. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet lange, goldgelbe, bei 140° schmelzende Nadeln.

p-Diamidohydrazobenzol (Diphenin): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH_2 \\ [1]NH\end{matrix}\right.-\left.\begin{matrix}NH_2[4] \\ NH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, entsteht nach Laurent und Gerhard[3]) bei der Reduktion von Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 145°.

Von anderen Azoverbindungen sind noch folgende von Interesse:

o-Azotoluol[4]): $C_{12}H_8(CH_3)_2N_2$, aus *o*-Nitrotoluol in derselben Weise wie Azobenzol aus Nitrobenzol dargestellt, bildet aus Alkohol oder Aether dunkelrothe, bei 55° schmelzende Krystalle.

p-Azotoluol[5]): $C_{12}H_8(CH_3)_2N_2$, kann aus *p*-Nitrotoluol und aus *p*-Toluidin dargestellt werden. Es schmilzt bei 144°.

α-Azonaphtalin[6]): $C_{10}H_{14}N_2$, entsteht durch Behandeln von Amidoazonaphtalin mit salpetriger Säure und schmilzt bei 190°.

---

[1]) Jahresb. f. 1856, 607. — [2]) Ann. (1865) **135**, 162. — [3]) Ibid. (1850) **75**, 74; Julie Lermontoff, Ber. (1872) **5**, 231. — [4]) Ber. (1884) **17**, 467. — [5]) Vergl. Ann. (1881) **207**, 102; Ber. (1873) **6**, 1209; (1878) **11**, 2153; (1881) **14**, 2073; Jaworsky, J. pr. Ch. (1865) **94**, 283; Melms, Ber. (1870) **3**, 549; Petrieff, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 30; Ber. (1873) **6**, 556. — [6]) Ber. (1885) **18**, 297, 3252.

Siebzehntes Kapitel.

Bildungsweisen und Verhalten aromatischer Sulfoderivate, insbesondere der Sulfosäuren. — Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe. — Nitrosulfosäuren. — Amidosulfosäuren. — Sulfosäuren des Chinolins und dessen Homologen. — Diazosulfosäuren. — Azosulfosäuren.

9. Sulfosäuren.

Von allen aromatischen Sulfoderivaten, also denjenigen Substanzen, in welchen Schwefelatome direkt mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns vereinigt sind, sind die Sulfosäuren die wichtigsten und fast die einzigen Verbindungen, welche im Grossen dargestellt werden. Aus diesem Grunde sind auch nur die Hauptrepräsentanten dieser Sulfosäuren hier beschrieben, während über die anderen Sulfoderivate, welche übrigens sämmtlich aus den Sulfosäuren gewonnen werden können, nur eine kurze Uebersicht gegeben wird.

Bildung. Die Darstellung der Sulfosäuren (Sulfurirung) geschieht fast lediglich durch Behandlung der aromatischen Substanzen mit Schwefelsäure resp. Schwefelsäureanhydrid. Seltener wird das Schwefelsäuremonochlorhydrin: $SO_2(OH)Cl$, angewendet.

Je nach der Art des zu sulfurirenden Körpers, der Menge und Stärke der angewendeten Schwefelsäure und der Höhe der Temperatur verläuft die Operation schneller oder langsamer [1]) und treten eine oder mehrere Sulfogruppen (SO_3H) in das Molekül ein.

Wird z. B. Benzol mit schwach rauchender Schwefelsäure in der Kälte geschüttelt, so bildet sich nur Benzolmonosulfosäure, beim Erwärmen entsteht Benzoldisulfosäure; erhitzt man Benzol mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, so erhält man Benzoltrisulfosäure:

---

[1]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 953.

Benzol: $C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5.SO_3H$ (Benzolmonosulfosäure),

$+ 2H_2SO_4 = 2H_2O + C_6H_4(SO_3H)_2$ (Benzoldisulfosäure),

$+ 3H_2SO_4 = 3H_2O + C_6H_3(SO_3H)_3$ (Benzoltrisulfosäure).

Phenole und Amine lassen sich im Allgemeinen leichter in Sulfosäuren verwandeln als Kohlenwasserstoffe. Aus den Aminen entstehen öfters schon Sulfosäuren durch Erhitzen der schwefelsauren Salze auf circa 180°.

Das verschiedene Verhalten isomerer Substanzen oder solcher von gleichem Siedepunkte gegen Schwefelsäure lässt sich öfters als Trennungsmethode anwenden.

Z. B. lösen sich von dem rohen Xylol, Ortho-xylol und Meta-xylol leicht in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von Sulfosäuren, das Para-xylol wird hingegen nicht angegriffen, sondern erst durch rauchende Schwefelsäure in eine Sulfosäure verwandelt.

Es gelten für die Verarbeitung des Sulfurirungsproduktes folgende allgemeine Regeln.

Das bei der Sulfurirung aromatischer Substanzen erhaltene Reaktionsprodukt ist gewöhnlich ein Gemenge von Sulfosäure oder Sulfosäuren mit Schwefelsäure, Wasser und eventuell Sulfonen. Nur in seltenen Fällen können aus demselben schon durch Zusatz von Wasser die Sulfosäuren abgeschieden werden, da diese Verbindungen in Wasser meistens sehr löslich sind. Die aus einigen Aminen, z. B. Anilin, Toluidinen, Naphtylamin, entstehenden Sulfosäuren sind jedoch auf diesem Wege von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen. Gewöhnlich aber wird das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, von unverändert gebliebener Substanz und etwa gebildetem Sulfon abfiltrirt und das Filtrat in der Hitze mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Blei, kohlensaurem Strontian oder am häufigsten in der Technik mit kohlensaurem Kalk, resp. Kalkmilch neutralisirt. Hierauf wird von den gebildeten unlöslichen Sulfaten des Calciums, Baryums, Strontiums oder Bleies heiss abfiltrirt oder abgepresst, wobei die meistens leicht löslichen Baryt-, Blei- oder Kalksalze der Sulfosäuren in Lösung gehen. Hat man Kalk angewendet, so enthält die Lösung gleichzeitig noch etwas Gyps, welcher durch Eindampfen — und bei Arbeiten in kleinem Maassstabe oft durch Zusatz von Alkohol — abgeschieden werden kann. Meistens handelt es sich um die Darstellung von Natronsalzen, Ammoniaksalzen oder Kalisalzen der Sulfosäuren. Zu diesem Zweck wird die Lösung der Baryt-, Blei- oder Kalksalze mit der berechneten

Menge Soda, kohlensaurem Ammoniak oder seltener Pottasche versetzt, von dem unlöslichen Karbonat abfiltrirt und das Filtrat bis zur Trockne abgedampft.

Schwefelsäure.

Man verwendet zur Darstellung von Sulfosäuren sogenannte gewöhnliche oder englische und rauchende Schwefelsäure.

a) Gewöhnliche Schwefelsäure. Die Werthbestimmung geschieht mittelst des Aräometers. Die Säure muss bei 15° das specif. Gewicht 1,832 bis 1,835 = 66° B. haben, frei von Salpetersäure und möglichst frei von Blei und Eisen sein. Für gewisse Zwecke ist eine arsenfreie Säure nothwendig.

b) Rauchende Säure. Die im Handel erscheinende rauchende Schwefelsäure wird nach der Menge Anhydrid, welche sie neben dem Schwefelsäurehydrat enthält, benannt; daher wird z. B. eine Säure, welche 30 Proc. Anhydrid und 70 Proc. Schwefelsäurehydrat enthält, als 30procentige bezeichnet. Da die Werthbestimmung einer rauchenden Säure nicht genau mit einem Aräometer ausführbar ist, so muss der Gehalt der Säure an Anhydrid durch Titriren festgestellt werden. Zu diesem Zweck wird die rauchende (eventuell vorher geschmolzene) Säure in einem kleinen, mit gut schliessendem Deckel versehenen Platintiegel oder in einem mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen oder in einem dünnwandigen Glaskügelchen, wie es zum Abwägen von Flüssigkeiten bei der Elementaranalyse dient, abgewogen, vorsichtig in Wasser aufgelöst und in dieser Lösung oder einem gewissen Theil derselben durch Titriren mit Normallauge bestimmt. Aus der Menge der gewogenen Substanz und der durch Titriren erhaltenen Schwefelsäure lässt sich leicht der Gehalt an SO_3 berechnen. Bei der Analyse der rauchenden Schwefelsäure auf die angegebene Art ist übrigens noch der Gehalt an schwefliger Säure (Austreiben vor dem Titriren durch Kochen oder Titriren mit $^1/_{10}$ Jodlösung), Arsen oder schwefelsaurem Blei und sonstiger Verunreinigung zu berücksichtigen.

c) Schwefelsäuremonochlorhydrin. Dasselbe muss bei 158° überdestilliren.

Andere Sulfurirungsmittel.

An Stelle der gewöhnlichen, resp. rauchenden Schwefelsäure oder des Schwefelsäuremonochlorhydrins sind in einigen Patenten noch andere Sulfurirungsmittel empfohlen worden.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. (D. R.-P. Nr. 19721 vom 30. November 1881 ab) liess sich ein Verfahren zur Herstellung der Sulfosäuren von Rosanilinen, Anthrachinon, Alizarin, Amidoazobenzol etc. unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat und Metaphosphorsäure patentiren. Dasselbe beruht darauf, dass überall da, wo man bisher zur Sulfurirung nur rauchende Säure anwenden konnte, gewöhnliche Schwefelsäure dienen kann, wenn man einen wasserentziehenden Körper zusetzt. Eine solche Substanz haben die Erfinder in der glasigen Metaphosphorsäure entdeckt. Löst man 1 Thl. der letzteren in 2 Thln. englischer Schwefelsäure

auf, so entsteht eine dicke, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, ohne zu zischen, mischen lässt und selbst beim Erhitzen auf 280 bis 300° nur Spuren von Anhydriddämpfen liefert.

Patent-Ansprüche: 1. Bei dem in Patent Nr. 2096 geschützten Verfahren, die Einführung von Metaphosphorsäure in das Sulfurirungsgemisch zum Zweck der Bildung koncentrirter Schwefelsäure während des Sulfurirungsprocesses. 2. Bei Herstellung von Sulfosäuren, welche nicht unter das in 1. genannte Patent fallen, die Anwendung von Schwefelsäurehydrat in Verbindung mit Metaphosphorsäure.

K. Oehler in Offenbach a. M. (D. R.-P. Nr. 19847 vom 16. August 1881 ab; erloschen) empfahl ein Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren durch Einwirkung des Aethionsäureanhydrides und des Aethionsäurechlorhydrins auf Rosanilinfarbstoffe. Unter Aethionsäureanhydrid war hier der durch direkte Vereinigung von Aethylen mit Schwefelsäureanhydrid gebildete Körper verstanden. Mit Aethionsäurechlorhydrin ist eine Substanz gemeint, die aus Schwefelsäureanhydrid und Chloräthyl entsteht.

Verhalten. Die aromatischen Sulfosäuren sind meistens in Wasser leicht lösliche, zerfliessliche und daher schwer krystallisirbare Verbindungen. Von Alkohol und Aether werden sie weniger leicht gelöst. Die Sulfosäuren primärer Amine, z. B. die Sulfanilsäure, sind, wie oben erwähnt, gewöhnlich in Wasser schwer löslich. Die Salze der Sulfosäuren sind in Wasser gewöhnlich leicht löslich und werden auch von Alkohol mit ziemlicher Leichtigkeit aufgenommen.

Durch schmelzendes Kali oder Natron werden die Salze der aromatischen Sulfosäuren in schwefligsaure Salze und Phenole umgewandelt:

$$\underset{\text{(Benzolsulfosaures Natron)}}{C_6H_5.SO_3Na} + NaOH = Na_2SO_3 + \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH}.$$

Werden die Salze von Sulfosäuren mit Cyankalium oder entwässertem gelbem Blutlaugensalz destillirt, so entstehen schwefligsaure Salze und Nitrile:

$$\underset{\text{(Benzolsulfosaures Kali)}}{C_6H_5.SO_3K} + KCN = SO_3K_2 + \underset{\text{(Benzonitril)}}{C_6H_5.CN}.$$

Beim Erhitzen der Sulfosäuren mit koncentrirter Salzsäure oder Wasserdampf[1]) wird unter Bildung von Schwefelsäure die Gruppe SO_3H durch Wasserstoff ersetzt:

Benzolsulfosäure: $C_6H_5.SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_6H_6$ (Benzol).

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus den Sulfosäuren gelingt öfters besser durch Destillation der Ammoniaksalze der letzteren.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, Ref. 523, 2852; (1885) **18**, 497, 3032; (1886) **19**, 92.

Andere aromatische Sulfoderivate aus den Sulfosäuren.

Fünffachchlorphosphor verwandelt die Sulfosäuren oder deren Salze in Sulfochloride:

$$\underset{\text{(Benzolsulfosaures Kali)}}{C_6H_5.SO_3K} + PCl_5 = POCl_3 + KCl + \underset{\text{(Benzolsulfochlorid)}}{C_6H_5.SO_2Cl}.$$

Die Sulfochloride bilden Flüssigkeiten oder feste Körper, in welchen das Chloratom sehr leicht durch den Wasserrest, Ammoniakrest oder andere Gruppen ausgetauscht werden kann. Lässt man Wasser oder Alkalien auf dieselben einwirken, so bilden sich Sulfosäuren:

$$C_6H_5.SO_2Cl + KOH = C_6H_5.SO_3K + HCl.$$

Durch Ammoniak werden sie in Sulfamide übergeführt:

$$\underset{\text{(Benzolsulfochlorid)}}{C_6H_5.SO_2Cl} + NH_3 = HCl + \underset{\text{(Benzolsulfamid)}}{C_6H_5.SO_2NH_2}.$$

Sulfochloride und aromatische Kohlenwasserstoffe liefern in Gegenwart von Zinkstaub resp. Chlorzink Sulfone:

$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5.SO_2.C_6H_5.$$

Derartige Substanzen entstehen auch bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäureanhydrid:

$$2\,C_6H_6 + H_2SO_4 = 2\,H_2O + C_6H_5.SO_2.C_6H_5,$$

oder wenn man auf eine Sulfosäure einen Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid einwirken lässt:

$$C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = H_2O + C_6H_5.SO_2.C_6H_5.$$

Mit Hülfe der letzteren Reaktion und der Bildungsweise aus Benzolsulfochlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Zinkstaub ist es möglich, auch gemischte Sulfone darzustellen:

$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5.CH_3 = HCl + C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3.$$

Sulfochloride gehen beim Reduciren mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in Sulfinsäuren über:

$$\underset{\text{(Benzolsulfochlorid)}}{C_6H_5.SO_2Cl} + H_2 = HCl + \underset{\text{(Benzolsulfinsäure)}}{C_6H_5.SO_2H}.$$

Die Sulfinsäuren lassen sich durch Oxydation wieder in Sulfosäuren verwandeln, beim Erhitzen mit Wasser liefern sie Dioxydisulfide neben Sulfosäuren:

$$3\,C_6H_5.SO_2H = H_2O + C_6H_5.SO_3H + (C_6H_5)_2S_2O_2.$$

Reducirt man die Sulfochloride mit Zink und Salzsäure, so entstehen Sulfhydrate (Thiophenole), welche bei der Oxydation in Disulfide verwandelt werden. Die ersteren, welche auch aus Phenolen und Fünffachschwefelphosphor entstehen, enthalten die einwerthige Gruppe SH, die anderen die zweiwerthige Gruppe S_2:

Phenylsulfhydrat: $C_6H_5.SH$, Phenyldisulfid: $(C_6H_5)_2S_2$.

Sulfide entstehen durch trockene Destillation von sulfosauren Salzen, so z. B. das Phenylsulfid: $(C_6H_5)_2S$; sie gehen bei der Oxydation in Sulfone über.

Einige Sulfide sind später bei den Phenolen beschrieben.

Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Benzolsulfosäure: $C_6H_5.SO_3H =$

Die Benzolmonosulfosäure wurde 1834 von E. Mitscherlich[1]) aus Benzol und Schwefelsäure zuerst dargestellt. Sie entsteht nach Vogt[2]) durch Oxydation von Benzolsulfhydrat und Benzoldisulfid; nach R. Otto und Ostrop[3]) durch Oxydation von Benzolsulfinsäure. H. Gericke[4]) erhielt sie durch Erhitzen von Sulfobenzid mit Schwefelsäure. Nach R. Schmitt[5]) wird sie beim Kochen von *p*-Diazobenzolsulfosäure mit absolutem Alkohol unter höherem Druck erzeugt.

Darstellung. Man schüttelt 2 Thle. Benzol mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen, bis das Benzol nicht mehr gelöst wird, hebt das ungelöste Benzol ab und verdünnt die schwefelsaure Lösung mit Wasser. Hierauf wird mit kohlensaurem Blei, Kreide oder kohlensaurem Baryt neutralisirt, von den Sulfaten abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Man erhält so die Salze der Sulfosäure, welche durch Krystallisation gereinigt werden. Hat man mit Kreide neutralisirt, so ist der in Lösung gegangene schwefelsaure Kalk durch Eindampfen und Zusatz von Alkohol zu entfernen. Aus den Salzen wird nach dem Auflösen derselben in Wasser die Sulfosäure durch Schwefelwasserstoff (Bleisalz) oder vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure (Kalksalz, Barytsalz) in Freiheit gesetzt. Man erhält nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei, resp. schwefelsaurem Kalk oder Baryt, die wässerige Lösung der Sulfosäure, aus welcher die letztere durch Abdampfen und Stehen über Schwefelsäure krystallisirt gewonnen wird. (Vergl. über die Darstellung auch bei Disulfosäure.)

Die Benzolsulfosäure ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet kleine, weisse, vierseitige Tafeln, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. An feuchter Luft ist sie zerfliesslich. Durch schmelzendes Kali oder Natron wird sie in schweflige Säure und Phenol umgewandelt. Bei der Destillation ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium oder Ferrocyankalium entsteht Benzonitril. Fünffachchlorphosphor erzeugt Benzolsulfochlorid. Lässt man rauchende Salpetersäure auf Benzolsulfosäure einwirken, so werden die drei

[1]) Pogg. (1834) **31**, 283, 634. — [2]) Ann. (1861) **119**, 151. — [3]) Ibid. (1867) **141**, 369. — [4]) Ibid. (1856) **100**, 207. — [5]) Ibid. (1861) **120**, 152.

isomeren Nitrobenzolsulfosäuren gebildet. Rauchende Schwefelsäure führt die Benzolsulfosäure in ein Gemenge von Meta- und Parabenzoldisulfosäure über. Die Benzolsulfosäure zerfällt bei der trockenen Destillation unter Verkohlung in Schwefelsäure, schweflige Säure, Benzol und Sulfobenzid. Wird das Ammoniaksalz destillirt, so entstehen neben Benzol als Hauptprodukt geringe Mengen von Benzolsulfamid, Diphenyl, Phenylsulfid, Sulfobenzid, Phenylmercaptan und Spuren von Chinolin [Karl Egli][1]).

Die Benzolsulfosäure ist eine starke, einbasische Säure und bildet gut krystallisirende Salze und Aether. Das in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Barytsalz: $(C_6H_5.SO_3)_2Ba + H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren und verwittern. Das Kupfersalz: $(C_6H_5.SO_3)_2Cu + 6H_2O$, krystallisirt in grossen, blauen, tafelförmigen Krystallen, welche in Alkohol löslich sind.

Enthält das zur Darstellung der Benzolsulfosäure benutzte Benzol Thiophen, so entsteht neben der Benzolsulfosäure gleichzeitig die derselben sehr ähnliche α-Thiophensulfosäure[2]): $C_4H_3S(SO_3H)$. Dieselbe bildet eine zerfliessliche, krystallinische Masse von sehr stark sauren Eigenschaften. Bei der trockenen Destillation liefert sie Thiophen. Ihr dem Benzolsulfamid sehr ähnliches Amid schmilzt bei 142°. Die Salze[3]) der Thiophensulfosäure sind in Wasser leicht löslich. Eine isomere Säure: β-Thiophensulfosäure[4]) erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die aus Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure gebildete Dibromthiophensulfosäure. Ihr Chlorid schmilzt bei 43°, das Amid bei 148°.

Benzoldisulfosäuren[5]).

Die drei isomeren Säuren sind bekannt. Wird Benzol oder Benzolsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein Gemenge von Meta-benzoldisulfosäure und Para-benzoldisulfosäure. Bei kürzerer Dauer der Einwirkung und niedrigerer Temperatur wird vornehmlich die Metasäure gebildet, bei längerer Dauer und höherer Temperatur besonders die Paraverbindung. Die beiden Säuren können isolirt werden, wenn man das Reaktionsprodukt nach dem Verdünnen mit Wasser zuerst mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und aus dem Gemenge der beiden Kalksalze der Sulfosäuren die Kalisalze darstellt, welche sich durch Krystallisation trennen lassen.

Das Salz der Metasäure krystallisirt zuerst heraus.

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 575. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2172. — [3]) Ber. (1884) **17**, 796. — [4]) Ber. (1884) **17**, 1567. — [5]) L. Barth und C. Senhofer, Ber. (1875) **8**, 754, 1477; (1876) **9**, 969; Limpricht, ibid. (1876) **9**, 550; Körner und Monselise, ibid. (1876) **9**, 583.

Die Ortho-benzoldisulfosäure entsteht, wenn man auf die Metamidobenzolsulfosäure Schwefelsäure einwirken lässt und in der so entstandenen Amidobenzoldisulfosäure die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Die Benzoldisulfosäuren sind zweibasisch. Ihre Sulfochloride und Sulfamide unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Schmelzpunkte:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$	105°	63°	132°
$C_6H_4\begin{cases}SO_2.NH_2\\SO_2.NH_2\end{cases}$ . .	233°	229°	288°.

Das Gemisch der Meta- und Parabenzoldisulfosäure, welches bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol entsteht, wird im Grossen zu der Darstellung des Resorcins bereitet. Da jede der beiden Sulfosäuren beim Schmelzen mit Kali zunächst in Metaphenolsulfosäure [1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]OH\end{cases}$, und dann in Resorcin: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]OH\end{cases}$, übergeht, so ist eine Trennung derselben (s. o.) nicht nothwendig.

Darstellung. 1. Benzoldämpfe (1 Thl.) werden in auf 240° erhitzte Schwefelsäure (4 Thle.), die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet, geleitet. Hierauf verdünnt man mit dem zehnfachen Volum Wasser, neutralisirt mit Kalk, filtrirt oder giesst vom gebildeten Gyps ab und führt das in Wasser gelöste Kalksalz der Benzoldisulfosäure mit Soda in das Natronsalz über [Egli] [2]).

2. Nach Bindschedler und Busch [3]) stellt man zunächst aus Benzol die Benzolmonosulfosäure dar und verwandelt letztere durch weitere Sulfuration in das Gemenge der *m*- und *p*-Benzoldisulfosäure. Zu diesem Zweck löst man 1 Thl. Benzol, welches zuvor durch Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure von Thiophen befreit ist, in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure unter Umschütteln auf und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Sodann wird allmälig im Wasserbade die Temperatur gesteigert, bis alles Benzol verschwunden ist. Die so entstandene Lösung wird sodann 1 bis 2 Stunden bis auf 275° erhitzt. Man lässt erkalten, giesst das Reaktionsprodukt in viel Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch. Nach dem Abfiltriren vom Gyps wird das in der Lösung befindliche Kalksalz mit Pottasche in das Kalisalz umgewandelt, letzteres von dem kohlensauren Kalk abfiltrirt und abgedampft. An Stelle der Pottasche kann auch Soda angewendet werden.

m-Benzoldisulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]SO_3H\end{cases}$.

Diese Säure, aus ihrem Kalisalz mit Schwefelsäure abgeschieden, ist sehr zerfliesslich; bei 100° hält sie noch $2^1/_2$ Mol. H_2O zurück. Von diesen verliert sie 2 Mol. beim Erhitzen auf 130°.

---

[1]) Ber. (1876) 9, 974. — [2]) Ibid. (1875) 8, 817. — [3]) Monit. 1878, 1169.

Das Natronsalz: $C_6H_4(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, und das Kalisalz: $C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$, sind in Wasser leicht löslich; letzteres krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Prismen, welche das Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 230° vollständig verlieren. 66,6 Thle. lösen sich bei 100° in 100 Thln. Wasser. Das Barytsalz: $C_6H_4(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in grossen Prismen. 44,24 Thle. desselben lösen sich bei 100° in 100 Thln. Wasser. Das Kupfersalz: $C_6H_4(SO_3)_2Cu + 6H_2O$, ist sehr löslich in Wasser.

p-Benzoldisulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[4]SO_3H\end{cases}$.

Das Kalisalz: $C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$, löst sich bei 100° in der gleichen Menge Wasser. Das Barytsalz und das Bleisalz krystallisiren mit 1 Mol. H_2O.

Toluolsulfosäuren.

Wird das Toluol in möglichst wenig rauchender Schwefelsäure aufgelöst, so entsteht vorwiegend ein Gemenge der drei Toluolmonosulfosäuren[1]: $C_6H_4(CH_3)SO_3H$, in welchem hauptsächlich *o*- und *p*-Toluolsulfosäure und wenig *m*-Toluolsulfosäure enthalten ist. Die *o*- und *p*-Säuren können durch die Kalisalze, welche verschiedene Löslichkeit besitzen, oder durch die Chloride, von denen das eine (*o*-) flüssig, das andere (*p*-) fest ist und bei 69° schmilzt, getrennt werden. Das *p*-Toluolsulfochlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2\cdot Cl\\[4]CH_3\end{cases}$, entsteht neben den flüssigen Chloriden der beiden isomeren Sulfosäuren als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Toluol auf Schwefelsäuremonochlorhydrin. Es krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln.

Beim Behandeln der *o*- und *p*-Monosulfosäuren des Toluols mit Schwefelsäure werden zwei (*α*- und *β*-) Toluoldisulfosäuren[2]: $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)_2$, gebildet.

Eine Toluoltrisulfosäure[3]: $C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_3$, wurde durch Erhitzen von *α*-toluoldisulfosaurem Kali mit Chlorsulfonsäure auf 240° erhalten.

Naphtalinsulfosäuren.

Werden gleiche Mengen Naphtalin und koncentrirte Schwefelsäure erhitzt, so entsteht ein Gemisch der beiden Monosulfosäuren[4] des Naphtalins. Es hängt von der angewendeten Tempe-

---

[1]) Deville, Ann. (1842) **44**, 306; Anna Wolkow, Ber. (1870) **3**, 424; Beckurts, ibid. (1877) **10**, 943; Fahlberg, ibid. (1879) **12**, 1048; Müller, ibid. (1879) **12**, 1348; Claëss on und Wallin, ibid. (1879) **12**, 1848; C. Hess, ibid. (1881) **14**, 490; Claësson, Ber. (1884) **17**, Ref. 283. — [2]) Ibid. (1877) **10**, 542, 1276; (1884) **17**, Ref. 284. — [3]) P. Claësson, Ber. (1881) **14**, 307. — [4]) Faraday, Philos. Transact. (1826) **2**, 140; Pogg. Ann. **7**, 104; Berzelius, Ann. (1838) **28**, 9; Merz, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 393; Merz und Weith, Ber. (1870) **3**, 195; Merz und Mühlhäuser, ibid. (1870) **3**, 710.

ratur ab, ob mehr von der einen oder der anderen Modifikation gebildet wird. Bei 100° entstehen 80 Proc. α-Naphtalinsulfosäure und 20 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, bei 160 bis 170° werden 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure und 25 Proc. α-Naphtalinsulfosäure hervorgebracht. Letztere geht durch Erhitzen mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur in die β-Modifikation über. Dieser Vorgang ist so zu denken, dass die α-Naphtalinsulfosäure in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt, und dann beim Zusammentritt der beiden Komponenten unter dem Einfluss der höheren Temperatur β-Säure entsteht. Die beiden isomeren Naphtalinmonosulfosäuren können leicht von einander getrennt werden, indem man sie in die Kalksalze oder Bleisalze verwandelt und diese, welche sich durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheiden, von einander trennt. Die Salze der β-Säure sind schwerer in Wasser und Alkohol löslich, als die entsprechenden α-Verbindungen.

Es löst sich bei 10 bis 11° 1 Thl.	der α-Naphtalinsulfosäure		der β-Naphtalinsulfosäure	
	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)
Kaliumsalz	13	108	15	115
Calciumsalz	16,5	19,5	76	437
Baryumsalz	87	350	290	1950
Bleisalz	27	11	115	305

Beim Schmelzen der Natronsalze der beiden Sulfosäuren mit Aetznatron entstehen die entsprechenden Naphtole: $C_{10}H_7.OH$. Von diesen wird in letzter Zeit insbesondere das β-Naphtol auf Farbstoffe verarbeitet. Aus diesem Grunde wird daher auch vorzugsweise die β-Naphtalinmonosulfosäure dargestellt.

α-Naphtalinsulfosäure: $C_{10}H_7[^{\alpha}]SO_3H$.

Darstellung: 4 Thle. Naphtalin und 3 Thle. koncentrirte Schwefelsäure werden 8 bis 10 Stunden auf ca. 100° erhitzt und sodann in die 10- bis 12fache Menge heissen Wassers gegossen. Das unverändert gebliebene Naphtalin (etwa die Hälfte der angewendeten Menge bildend) erstarrt nach dem Erkalten zu einem Kuchen und wird durch Abfiltriren von der Lösung der Sulfosäuren und der Schwefelsäure getrennt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Blei oder Kreide neutralisirt, das schwefelsaure Blei resp. der

Gyps abfiltrirt, ausgewaschen und die Lösung eingedampft. Zuerst scheidet sich β-Salz aus, bei weiterem Eindampfen α-Salz. In den letzten Mutterlaugen sind Salze der Disulfosäuren enthalten. Das α-Salz wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. β-Salz bleibt dabei zurück. In der Technik wird die Trennung der Säuren ausschliesslich mit Hülfe der Kalksalze vorgenommen. Bei der Trennung durch die Bleisalze, welche für Versuche im Laboratorium empfehlenswerth ist, hat man den Vortheil, dass man die beiden isomeren Salze schon am äusseren Ansehen unterscheiden kann.

Die freie Säure bildet eine krystallinische, bei 85 bis 90° schmelzende, zerfliessliche Masse, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether ist. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° geht sie in Naphtalin und Schwefelsäure über. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht β-Naphtalinsulfosäure. Schmelzendes Kali oder Natron erzeugt α-Naphtol. Wird das Kali- oder Natronsalz mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz erhitzt, so entsteht α-Cyannaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]CN$ (Schmelzp. 37,5°; Siedep. 297°), das Nitril der bei 160° schmelzenden α-Naphtoësäure: $C_{10}H_7[\alpha]CO_2H$. Bei der Oxydation [1]) der α-Naphtalinsulfosäure mit Kaliumpermanganat wird Phtalsäure gebildet.

Die Salze der α-Naphtalinsulfosäure krystallisiren in Blättern. Die Löslichkeitsverhältnisse der bekannteren Verbindungen sind oben angegeben. Das Kalisalz enthält im krystallisirten Zustande ½ Mol. H_2O, das Kalksalz 2 Mol. H_2O, das Barytsalz 1 Mol. H_2O und das Bleisalz 3 Mol. H_2O.

β-Naphtalinsulfosäure: $C_{10}H_7[\beta]SO_3H$.

Darstellung [2]). Gleiche Theile Naphtalin und Schwefelsäure werden mehrere Stunden unter Umrühren auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, von unverändertem Naphtalin und Sulfonen abfiltrirt, die Lösung zum Kochen erhitzt und mit Kalkmilch so lange versetzt, als noch Gyps niedergeschlagen wird. Man filtrirt von dem letzteren ab, neutralisirt die Lösung mit Soda und dampft ein. Hierbei scheidet sich zunächst das Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure in weissen Blättchen ab und wird durch Ausschleudern in einer Centrifuge von der Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge enthält α-naphtalinsulfosaures Natrium und wird zur Trockne abgedampft. Das zurückbleibende β-Salz kann direkt für die Darstellung von β-Naphtol benutzt werden.

Die Säure bildet blätterige, nicht zerfliessliche Krystalle, welche beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert bleiben. Durch Kaliumpermanganat wird sie in alkalischer Lösung zu Phtalsäure oxydirt. Durch Schmelzen mit Kali wird β-Naphtol gebildet.

---

[1]) Beilstein und Kurbatow, Ann. (1880) 202, 216. — [2]) Merz und Weith, Ber. (1870) 3, 196; C. Häussermann, Die Industrie der Theerfarbstoffe (Stuttgart 1881), S. 70.

Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz erzeugt bei der Destillation das bei 66,5° schmelzende und bei 304 bis 305° siedende β-Cyannaphtalin, woraus beim Kochen mit Salzsäure oder Aetzkali die bei 182° schmelzende Isonaphtoësäure: $C_{10}H_7[\beta]CO_2H$, entsteht.

Die Salze[1]), deren Löslichkeitsverhältnisse schon oben angegeben wurden, bilden Blättchen. Es krystallisiren das Kalisalz mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, das Barytsalz mit 1 Mol. H_2O und das Bleisalz mit $1\frac{1}{3}$ Mol. H_2O. Das Kalksalz ist wasserfrei.

Naphtalindisulfosäuren: $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

Erhitzt man 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 160° während vier Stunden, so entsteht nach R. Ebert und V. Merz[2]) ein Gemenge von zwei isomeren Naphtalindisulfosäuren (*A*- und *B*-Disulfosäure). Beide Säuren werden in etwa gleicher Menge gebildet. Eine Monosulfosäure findet sich nicht mehr in dem Reaktionsprodukt. Wird die Temperatur gesteigert und länger erhitzt — etwa 24 Stunden auf 180° —, so enthält das Produkt neben Schwefelsäure beinahe nur *B*-Säure, indem unter jenen Bedingungen die *A*-Säure — indem wahrscheinlich zuerst Naphtalin-β-monosulfosäure entsteht — in die *B*-Säure übergeht. Neben diesen beiden Verbindungen entsteht nun nach Armstrong und Graham[3]) bei 160° noch eine dritte Naphtalindisulfosäure. Letztere soll im Folgenden als *Γ*-Naphtalindisulfosäure bezeichnet werden.

Endlich hat Armstrong[4]) noch eine vierte (*A*-) Disulfosäure durch Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid (SO_3HCl) auf Naphtalin erhalten. Das Chlorid dieser Säure krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 183° schmelzenden Prismen und liefert mit Phosphorpentachlorid das dem *A*-Dinitronaphtalin entsprechende, bei 107° schmelzende *Γ*-Dichlornaphtalin.

Die drei aus Naphtalin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur entstehenden Disulfosäuren lassen sich unter einander und von der Schwefelsäure in der Art trennen, dass man sie in die Kalksalze überführt und letztere aus Wasser krystallisirt. Das Kalksalz der *Γ*-Säure ist das am leichtesten in Wasser lösliche Salz und wird aus den letzten Mutterlaugen erhalten. Die *A*-Säure liefert ein Kalksalz von mittlerer Löslichkeit, das Salz der *B*-Säure ist am schwersten löslich und wird, einmal durch Abdampfen abgeschieden, nur schwierig von Wasser wieder aufgenommen. Zur weiteren Reinigung und Abscheidung der Säuren empfiehlt es sich, die Kalksalze mit Pottasche in die Kaliumsalze überzuführen und letztere durch Destillation mit Phosphorchlorid in die entsprechenden Sulfochloride zu verwandeln. Die Sulfochloride der *A*- und *B*-Säure lassen sich durch Benzol leicht trennen, da das Chlorid der *A*-Säure sich bei 14° in 7,5 Thln., das Chlorid der *B*-Säure sich dagegen bei derselben Temperatur erst in 220,7 Thln. Benzol auflöst. Durch 3- bis 4stündiges Erhitzen mit Wasser auf 150° in zugeschmolzenen Röhren werden die Chloride unter Aufnahme von Wasser glatt in Salzsäure und die entsprechenden Säuren umgewandelt:

$$C_{10}H_6(SO_2Cl)_2 + 2H_2O = 2HCl + C_{10}H_6(SO_3H)_2.$$

[1]) Merz, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 393. — [2]) Ber. (1876) **9**, 592; vergl. Berzelius, Ann. (1838) **28**, 9; Dusart, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 301. — [3]) Ber. (1881) **14**, 1286; (1882) **15**, 204. — [4]) Ibid. (1882) **15**, 205.

	A-Disulfosäure	*B*-Disulfosäure	*Γ*-Disulfosäure
Krystallform	Nadeln	Blättchen	
Chlorid	Schmelzp. 162°; Prismen	Schmelzp. 226°; Nadeln	Schmelzp. 125°; Prismen
Amid	Schmelzp. 243°; Nadeln	schmilzt nicht bei 305°	
Beim Schmelzen mit KOH	$C_{10}H_6(OH)_2$; Schmelzp. 186°	$C_{10}H_6\begin{cases}[\beta]OH\\[\beta]SO_3H\end{cases}$	$C_{10}H_6(OH)_2$; Schmelzp. 158°
Mit KCN destillirt	$C_{10}H_6(CN)_2$; Schmelzp. 268°	$C_{10}H_6(CN)_2$; Schmelzp. 297°	
Kaliumsalz	$+ 2H_2O$, lösl. in 1,4 Thln. H_2O	lösl. in 19,2 Thln. H_2O	
Natriumsalz	$+ 6H_2O$, lösl. in 2,2 Thln. H_2O	$+ H_2O$; lösl. in 8,4 Thln. H_2O	
Calciumsalz	$+ 6H_2O$, lösl. in 6,2 Thln. H_2O	lösl. in 16,2 Thln. H_2O	sehr leicht löslich
Baryumsalz	$+ 2H_2O$, lösl. in 82,2 Thln. H_2O	$+ H_2O$; Krusten	
Bleisalz	$+ 2H_2O$, leicht löslich	$+ H_2O$; Krusten	

Erhitzt man die Säuren mit Wasser auf 200°, so zerfallen sie in Schwefelsäure und Naphtalin:

$$C_{10}H_6(SO_3H)_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + C_{10}H_8.$$

Die Eigenschaften der drei Naphtalindisulfosäuren und ihrer Abkömmlinge gehen aus der S. 499 gegebenen Tabelle hervor. Die Löslichkeit der Salze in Wasser ist bei 18° bestimmt.

Anthracensulfosäuren.

Nach Gräbe und Liebermann[1]) entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit wenig koncentrirter Schwefelsäure auf 100° eine Anthracenmonosulfosäure, welche ein in gelblichweissen Säulen krystallisirendes Bleisalz bildet. Lincke[2]) beobachtete, dass durch Einwirkung von 3 Thln. Schwefelsäure auf 1 Thl. Anthracen bei 100° zwei isomere Monosulfosäuren entstehen, welche sich durch ihre Bleisalze trennen lassen. Unter diesen Bedingungen werden jedoch nach Liebermann[3]) keine Monosulfosäuren, sondern zwei isomere Disulfosäuren gebildet. Eine Anthracenmonosulfosäure[4]): $C_{14}H_9.SO_3H$, entsteht bei der Reduktion von anthrachinonsulfosaurem Natrium mit Jod und Phosphor oder besser mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinkstaub und 7 Thln. Ammoniak auf dem Wasserbade, bis die zuerst auftretende rothe Färbung verschwunden ist. (Ausbeute nach der letzteren Methode 50 Proc.). Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Anthrol über.

Das anthracenmonosulfosaure Natrium: $C_{14}H_9SO_3Na + 4H_2O$, ist, ebenso wie das Kalium- und Ammoniumsalz, ziemlich schwer in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol löslich und bildet kleine, glitzernde Schuppen. Das wasserfreie Barytsalz und das mit 2 Mol. H_2O krystallisirende Bleisalz sind in Wasser fast unlöslich, das Calciumsalz ist etwas löslicher.

Anthracendisulfosäuren[5]). Wird 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so geht ein Theil des letzteren in Lösung und wird in ein Gemenge von zwei isomeren Anthracendisulfosäuren verwandelt. Die Ausbeute an den reinen Säuren überschreitet nicht 20 Proc. von dem angewandten Anthracen. Der Hauptsache nach bildet sich immer die β-Anthracendisulfosäure, welche sich in Anthrarufin verwandeln lässt. Soll eine grössere Menge der zum Chrysazin führenden α-Säure gebildet werden, so muss man eine etwas höhere Temperatur anwenden. Z. B. lieferten 200 g Anthracen, welche so lange auf dem kochenden Wasserbade erhitzt wurden, bis 100 g in Lösung gegangen waren, 15 g Bleisalz der α-Säure und 45 g Bleisalz der β-Säure. Die Säuren werden zuerst durch die Bleisalze von Schwefelsäure und von einander durch die Natriumsalze getrennt. Von den letzteren ist das Salz der α-Säure in Wasser und besonders in Sodalösung viel schwerer als das Salz der β-Säure löslich und krystallisirt daher zuerst aus.

---

[1]) Ber. (1868) **1**, 187. — [2]) J. pr. Ch. (1875) N. F. **11**, 223. — [3]) Ber. (1879) **12**, 592. — [4]) Liebermann und Hörmann, ibid. (1879) **12**, 589; Liebermann und Bollert, ibid. (1882) **15**, 226, 852; Ann. (1882) **212**, 42. — [5]) Liebermann und Boeck, ibid. (1878) **11**, 1613; Liebermann, ibid. (1879) **12**, 182; Liebermann und Dehnst, ibid. (1879) **12**, 1288.

Beim Schmelzen der Säuren mit Aetzkali entstehen zwei isomere Dioxyanthracene, und zwar aus der α-Säure das Chrysazol und aus der β-Säure das Rufol. Die Acetverbindungen dieser Dioxyanthracene (Schmelzp. 184° und 198°) gehen bei der Oxydation in die Acetverbindungen zweier isomerer Dioxyanthrachinone über, aus denen die beiden Dioxyanthrachinone selbst, das Chrysazin (aus α-) und das Anthrarufin (aus β-) darstellbar sind. Salpetersäure verwandelt die Säuren in Anthrachinondisulfosäuren.

Die Salze der beiden Anthracendisulfosäuren unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit und den Krystallwassergehalt. Die Salze der α-Säure sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren meistens in weissen Nadeln; die leicht löslichen β-Salze bilden Blättchen. Die Abweichungen im Krystallwassergehalt gehen aus folgender Tabelle hervor:

	α-Säure	β-Säure
Natriumsalz	$4\,H_2O$	$3\,H_2O$
Kaliumsalz	1 „	—
Calciumsalz	5 „	$3\,H_2O$
Baryumsalz	4 „	4 „

Eine dritte (γ-) Anthracendisulfosäure (Flavanthracendisulfosäure) entsteht nach G. Schüler[1]) durch Reduktion der α-Anthrachinondisulfosäure mit Zinkstaub und Ammoniak.

Nitrosulfosäuren.

Nitrobenzolsulfosäuren[2]).

Die drei der Theorie nach möglichen Modifikationen der Nitrobenzolsulfosäure sind bekannt. Sie bilden sich gleichzeitig, sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure, als auch bei dem Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure. Bei beiden Reaktionen, besonders bei der letzteren, entsteht als Hauptprodukt (90 Proc. und darüber) Meta-nitrobenzolsulfosäure.

Darstellung und Trennung. Man trägt 1 Thl. Nitrobenzol in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt endlich auf ca. 80°, bis die erhaltene Lösung beim Vermischen mit Wasser klar bleibt. Sodann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit Kalkmilch neutralisirt. Man filtrirt von dem Gyps ab und dampft das Kalksalz bis zur Krystallisation ein. Hierbei scheidet sich zuerst — neben Gyps — das Kalksalz der *m*-Nitro-

[1]) Ber. (1882) **15**, 1807. — [2]) Laurent, J. pr. Ch. (1851) **52**, 59; Schmitt, Ann. (1861) **120**, 163; H. Rose, Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 234; Limpricht, Ann. (1885) **177**, 60; (1876) **180**, 93.

benzolsulfosäure ab. Aus den Mutterlaugen werden neben dem Kalksalz derselben Säure die Salze der beiden Isomeren erhalten. Um die einzelnen Säuren darzustellen, wird das Gemenge der drei Kalksalze mit kohlensaurem Kali in das Gemenge der drei Kalisalze verwandelt und das letztere nach vollständigem Trocknen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorchlorid zusammengerieben und erwärmt. Man gewinnt so drei Nitrobenzolsulfochloride, welche man mit koncentrirtem Ammoniak in das Gemisch der drei Nitrosulfamide überführt. Letztere lassen sich durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser isoliren. Hierbei scheidet sich zunächst das Amid der *o*-Säure, dann das der *m*-Säure aus. Das Amid der *p*-Säure ist das am leichtesten lösliche. Durch Erhitzen der Amide mit koncentrirter Salzsäure auf 150° entstehen die freien Nitrobenzolsulfosäuren. Am schwersten wird das Amid der Orthosäure zersetzt.

Eigenschaften. Die Nitrobenzolsulfosäuren bilden zerfliessliche Krystalle. Bei der Reduktion liefern sie mit sauren Reduktionsmitteln Amidobenzolsulfosäuren, mit Zinkstaub und Natronlauge Azobenzol- und Hydrazobenzoldisulfosäuren. Die Schmelzpunkte der Chloride und Amide ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Ortho-	Meta-	Para-
$C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ . .	67°	60,5°	Oel
$C_6H_4(NO_2)SO_2.NH_2$.	186°	161°	131°

Salze der *m*-Nitrobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]NO_2\end{cases}$, 100 ccm Lösung enthalten bei 7° ca. 2 g Kalisalz, 6 g Kalksalz (letzteres krystallisirt mit 2 Mol. H_2O) und 2 g Barytsalz (letzteres krystallisirt mit 1 Mol. H_2O).

o-*m*-Dinitrobenzolsulfosäure[1]): $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[2]NO_2\\[3]NO_2\end{cases}$, wird beim Nitriren von *m*-Nitrobenzolsulfosäure erhalten und bildet gut krystallisirende Salze.

Das Kalisalz krystallisirt mit 1½ Mol. H_2O, das Barytsalz und das Bleisalz mit 3 Mol. H_2O. Das Chlorid schmilzt bei 89°, das Amid bei 238°. Mit Schwefelammonium geht die Säure in eine Diamidobenzolsulfosäure über.

α-Nitro-*m*-benzoldisulfosäure[2]): $C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$, wird bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Benzoldisulfosäure neben der isomeren *β*-Säure erhalten und bildet farblose, sehr zerfliessliche Nadeln. Ihre Salze sind leicht in Wasser löslich.

β-Nitro-*m*-benzoldisulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]SO_3H,\\[4]NO_2\end{cases}$ wird nach längerem Stehen über Schwefelsäure in kleinen, sehr hygroskopischen Krystallen erhalten. Bei der Reduktion geht sie in Disulfanilsäure über.

---

[1]) Ibid. (1876) **9**, 554; Sachse, Ann. (1877) **188**, 143. — [2]) Ber. (1876) **9**, 550; Ann. (1877) **188**, 160; **190**, 222.

Nitronaphtalinsulfosäuren.

α-Nitro-α-naphtalinsulfosäure[1]: $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3H)$,

wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitronaphtalin und von Salpetersäure auf α-Naphtalinsulfosäure erhalten.

Darstellung. 1 Thl. Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von 2 Thln. koncentrirter und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt.

Sie bildet mit $4H_2O$ hellgelbe, flache Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in verdünnter Schwefelsäure löslich sind. Ueber Schwefelsäure verliert sie 2 Mol. H_2O. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam geht sie in Schwefelsäure und α-Naphtylamin über. Schwefelammonium führt sie in eine Naphtylaminsulfosäure über.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3K) + H_2O$, bildet hexagonale Tafeln, welche bei 15° in 47 Thln. Wasser löslich sind. Das mit 2 Mol. H_2O krystallisirende Calciumsalz bildet flache Nadeln, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser sind.

B-Nitronaphtalinsulfosäure und Δ-Nitronaphtalinsulfosäure[2]) entstehen beim Nitriren von β-Naphtalinsulfosäure und werden durch die Baryumsalze getrennt. Das Baryumsalz der *B*-Säure scheidet sich zuerst theilweise ab. Aus den in den Mutterlaugen bleibenden Salzen stellt man die Sulfochloride dar und krystallisirt dieselben aus Eisessig oder Schwefelkohlenstoff. Das Sulfochlorid der Δ-Säure (Schmelzp. 169°) ist schwerer löslich als die isomere Verbindung (Schmelzp. 125,5°).

Bei der Reduktion geht die *B*-Säure in eine Amidonaphtalin-β-sulfosäure über, welche entweder mit 2 Mol. H_2O oder in wasserfreien, rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Die Δ-Nitronaphtalinsulfosäure liefert bei der Reduktion eine Amidonaphtalin-β-sulfosäure, welche silberglänzende Blättchen bildet.

α-Nitronaphtalindisulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

wird nach einer Patentanmeldung von E. ter Mer u. Co.[3]) in Uerdingen a. Rh. durch allmäliges Eintragen von 1 Thl. Nitronaphtalin

[1]) Clève, Bull. soc. chim. (1875) **24**, 507; Claus, Ber. (1877) **10**, 1304, 1722; Schmidt und Schaal, ibid. (1874) **7**, 1369. — [2]) Clève, Bull. soc. chim. (1876) **26**, 444; (1878) **29**, 414; Jahresb. f. 1876, 674; f. 1878, 856. — [3]) D. R.-P. A. Nr. 10797 eing. d. 18. März 1880, ausgelegt d. 20. August 1880.

in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydrid und einhalbstündiges Erhitzen auf 100 bis 120° dargestellt. Bei der Reduktion geht sie in α-Naphtylamindisulfosäure über.

Amidosulfosäuren.

Die Sulfosäuren der aromatischen primären Basen entstehen durch Behandeln der Basen mit koncentrirter Schwefelsäure. Seltener ist die Anwendung rauchender Säure erforderlich. Sie bilden sich aber häufig schon nach Neville und Winther durch Erhitzen der neutralen oder sauren schwefelsauren Salze dieser Basen auf 180 bis gegen 230°. Die Amidosulfosäuren können ferner durch Reduktion von Nitrosulfosäuren dargestellt werden.

Amidobenzolsulfosäuren.

Leitet man so lange Schwefelwasserstoff in die Lösung des Ammoniaksalzes einer Nitrobenzolsulfosäure, welches mit koncentrirtem Ammoniak versetzt ist, als man noch Temperaturerhöhung wahrnimmt, so wird das Ammoniaksalz der entsprechenden Amidobenzolsulfosäure gebildet. Von den drei Modifikationen derselben werden die Meta- und die Para-verbindung behufs Darstellung von Azofarbstoffen im Grossbetriebe gewonnen; und zwar erhält man die Meta-amidobenzolsulfosäure durch Reduktion der aus Nitrobenzol und Schwefelsäure darstellbaren *m*-Nitrobenzolsulfosäure mit Eisen und Schwefelsäure; die Para-amidobenzolsulfosäure wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin bereitet.

o-Amidobenzolsulfosäure[1]: $C_6H_4\{^{[1]}SO_3H\ ^{[2]}NH_2$, krystallisirt in dicken rhombischen Tafeln oder Säulen, welche kein oder ½ Mol. Krystallwasser enthalten. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und bildet grosse, wasserhelle, schiefe, vierseitige Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten.

m-Amidobenzolsulfosäure: $C_6H_4\{^{[1]}SO_3H\ ^{[3]}NH_2$.

Die Meta-amidobenzolsulfosäure wurde zuerst von Laurent[2] dargestellt, aber für Sulfanilsäure gehalten. Schmitt[3] stellte die

[1] Ann. (1875) **177**, 98; (1877) **186**, 307. — [2] J. pr. Ch. (1851) **52**, 60. — [3] Ann. (1861) **120**, 164.

Verschiedenheit der beiden Isomeren fest. Später haben V. Meyer und Stüber[1]), dann H. Rose[2]) die Säure untersucht. Ausführlich wurde sie von Limpricht und A. Berndsen[3]) beschrieben.

Die Säure krystallisirt entweder in langen, feinen, koncentrisch gruppirten, wasserfreien Nadeln, oder in wasserhellen, klinorhombischen Prismen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht sie in *m*-Diazobenzolsulfosäure über.

Das Barytsalz: $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2Ba + 6H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und bildet kleine, röthlich gefärbte Säulen.

p-Amidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[4]NH_2\end{cases}$.

Die Sulfanilsäure wurde 1845 von Gerhardt[4]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxanilid, Formanilid und schwefelsaures Anilin zuerst erhalten. Buckton und A. W. Hofmann[5]) stellten sie aus Anilin und rauchender Schwefelsäure dar. Von R. Schmitt[6]) wurde die Säure in eingehender Weise untersucht. Sie entsteht nach Limpricht[7]) beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Anilin. Nach Pratesi[8]) und Kopp[9]) wird sie auch beim Erhitzen von phenolsulfosaurem Anilin gebildet.

1 Thl. Anilin und 3 Thle. englische Schwefelsäure werden bis auf ca. 180 bis 190° erhitzt, bis kein Anilin mehr vorhanden ist. Beim Eintragen der Masse in Wasser scheidet sich die Sulfanilsäure aus.

Die Sulfanilsäure ist schwer in kaltem Wasser (in 128 Thln. bei 0°, in 112 Thln. bei 15°), leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche 1 Mol.[10]) Krystallwasser enthalten, das schon an trockener Luft entweicht, wobei die Krystalle verwittern. Von Alkohol und Aether wird sie nicht aufgenommen. Sie kann auf 220° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Steigert man die Temperatur, so wird sie verkohlt unter Bildung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Anilin. Rauchende Schwefelsäure führt die Sulfanilsäure in Amidobenzoldisulfosäure über. Durch Brom wird sie zunächst in Dibromamidobenzolsulfosäure, dann bei weiterer Einwirkung des Broms in Tribromanilin umgewandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Chinon. Salpetrigsaures Kalium bildet *p*-Diazobenzolsulfosäure, welche zur Darstellung einiger Azofarbstoffe dient.

---

[1]) Ann. (1873) **165**, 164. — [2]) Ber. (1872) **5**, 41. — [3]) Ann. (1875) **177**, 82. — [4]) Ann. (1846) **60**, 312; J. pr. Ch. (1846) **38**, 300, 348. — [5]) Ann. (1856) **100**, 163. — [6]) Ibid. (1861) **120**, 132. — [7]) Ber. (1874) **7**, 1349. — [8]) Ibid. (1871) **4**, 970. — [9]) Ibid. (1871) **4**, 978. — [10]) Vergl. Laar, J. pr. Ch. (1879) N. F. **20**, 242; Ber. (1879) **12**, 2176; (1881) **14**, 1933.

Salze. Die Sulfanilsäure bildet mit Basen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abscheidung von Sulfanilsäure zerlegt werden. Mit Säuren geht sie keine Verbindungen ein (Unterschied von den Amidobenzoësäuren).

Das Barytsalz bildet mit $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O rechtwinkelige, in Wasser leicht lösliche Prismen; das Natronsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O aus Wasser in grossen, achteckigen Tafeln, aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure [1]).

Technisches Produkt und Prüfung. Die technisch dargestellte Sulfanilsäure ist gewöhnlich grau oder bräunlich gefärbt. Sie soll sich in Alkalien möglichst klar und farblos auflösen. Der Gehalt an Amidobenzolsulfosäure lässt sich in einem technischen Produkt durch Titriren mit salpetrigsaurem Natron oder Normalnatronlauge bestimmen oder durch eine Schwefelbestimmung ermitteln. In beiden Fällen ist auf eine Verunreinigung mit Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen. Vor dem Titriren mit Normalnatronlauge wird daher die zu analysirende, abgewogene Probe mit Chlorbaryum befeuchtet und im Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäure verdampft ist. Sodann löst man in einem abgemessenen Volumen überschüssiger Normalnatronlauge auf und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Bei der Gewichtsanalyse wird zuerst in einer Probe die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt, dann in einer anderen Probe der ganze Schwefelgehalt durch Erhitzen mit Soda und Salpeter und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Aus der Differenz wird der Gehalt an Sulfanilsäure berechnet. In 173 Thln. $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ sind 32 Thle. Schwefel vorhanden (Nietzki).

Methylamidobenzolsulfosäure [2]): $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\NH.CH_3\end{cases}$, wird am leichtesten beim Behandeln von Acetmethylanilin mit koncentrirter Schwefelsäure erhalten. Sie bildet mit Basen schön krystallisirende Salze, welche in Wasser leicht löslich sind. Das Barytsalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O (G. A. Smyth).

Dimethylamidobenzolsulfosäure [3]): $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N(CH_3)_2\end{cases}$, entsteht nach G. A. Smyth beim Erhitzen von Dimethylanilin mit 2 Thln. Schwefelsäure auf 180 bis 190°. Aus Wasser krystallisirt sie mit 1 Mol. H_2O in schönen Blättern. Sie schmilzt bei 149 bis 150° unter Zersetzung. Mit den

[1]) Nietzki und Benckiser, Ber. (1884) **17**, 707. — [2]) Ber. (1874) **7**, 1240. — [3]) Ibid. (1874) **7**, 1237; Laar, J. pr. Ch. (1879) N. F. **20**, 260; Armstrong und Prevost, Ber. (1873) **6**, 663; Wenghöffer, J. pr. Ch. (1877) N. F. **16**, 463.

Alkalien und alkalischen Erden, auch mit einigen schweren Metallen bildet sie schön krystallisirende Verbindungen, die sämmtlich Wasser enthalten und mit Ausnahme des Ammoniumsalzes in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das Barytsalz krystallisirt mit 3 Mol. H_2O.

Ganz analoge Verbindungen wurden von Smyth aus Aethylanilin und Diäthylanilin dargestellt.

Eine Trimethylamidobenzolsulfosäure (Sulfanilbetaïn): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SO_3\\[4]N(CH_3)_3\end{matrix}\right>$, entsteht nach Griess[1]), wenn man Sulfanilsäure in alkalischer Lösung mit Methylalkohol und Jodmethyl versetzt und das Gemenge eine Zeit lang in der Kälte stehen lässt. Sie bildet weisse, glänzende, vierseitige Blättchen, welche leicht löslich in Wasser sind, von Alkohol oder Aether aber kaum aufgenommen werden.

Acetylsulfanilsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SO_3H\\[4]NH.C_2H_3O\end{matrix}\right.$

Nach R. Nietzki und Th. Benckiser[2]) wird Sulfanilsäure beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Dagegen liefert das Natronsalz beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure. Dasselbe wird auf Zusatz von Aether zu der concentrirten wässerigen, mit Alkohol versetzten Lösung in kleinen, farblosen Prismen abgeschieden. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die freie Acetylsulfanilsäure konnte nicht erhalten werden, da dieselbe sich sehr leicht in Essigsäure und Sulfanilsäure zerlegt.

In analoger Weise wurden die entsprechenden Acetylverbindungen aus der *m*-Amidobenzolsulfosäure, den Sulfosäuren des *o*- und *p*-Toluidins und des *α*-Naphtylamins dargestellt.

Die freie Sulfosäure des *o*-Toluidins lieferte schon direckt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat.

Diphenylaminsulfosäuren[3]).

Wird Diphenylamin mit koncentrirter Schwefelsäure von 66° B. oder besser mit einem Gemenge von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 150 bis 170° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Diphenylaminmonosulfosäure: $C_6H_5.NH.C_6H_4.SO_3H$, und Diphenylamindisulfosäure: $C_{12}H_8(NH)(SO_3H)_2$. Die beiden Säuren lassen sich mit Hülfe ihrer Barytsalze trennen.

Von diesen ist das Salz der Disulfosäure sehr leicht in Wasser löslich. Der diphenylaminmonosulfosaure Baryt ist weit schwerer in Wasser löslich und bildet silberglänzende Blättchen. Das Bleisalz der Monosulfosäure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 2116. — [2]) Ber. (1884) **17**, 707. — [3]) V. Merz und W. Weith, Ber. (1873) **6**, 1512.

Nadeln. Das Kalisalz bildet weisse, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Die Sulfosäuren des Diphenylamins erleiden durch Oxydationsmittel charakteristische Färbungen. Kaliumchlorat erzeugt auch in starker Verdünnung eine intensiv violette Färbung. Wird eine schwach salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt, so entsteht eine lebhaft grüne Flüssigkeit, die allmälig grüne Flocken ausscheidet und schliesslich eine gelbe Farbe annimmt [1]).

Diamidobenzolsulfosäuren [2]).

o-Phenylendiamin geht beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade in eine Diamidobenzolsulfosäure: $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$ über, deren Barytsalz mit $5\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und deren Kalksalz mit 3 Mol. H_2O krystallisirt.

Eine isomere Verbindung wird aus *m*-Phenylendiamin erhalten, wenn man das letztere mit rauchender Schwefelsäure mehrere Tage auf 170° erhitzt. Das Barytsalz krystallisirt mit 6, das Kalksalz mit $5\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Salpetersaures Diazobenzol verwandelt sie in Chrysoïdinsulfosäure [3]).

o-m-Diamidobenzolsulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[2]NH_2\\[3]NH_2\end{cases}$, entsteht nach Sachse [4]) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, oder besser von Schwefelammonium auf *o-m*-Dinitrobenzolsulfosäure und krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln oder glänzenden, rhombischen Säulen, aus sehr koncentrirten Lösungen auch in kleinen Nadeln. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen.

Amidobenzoldisulfosäuren.

Disulfanilsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]SO_3H\\[4]NH_2\end{cases}$.

Die Disulfanilsäure wurde 1856 von Buckton und A. W. Hofmann [5]) zuerst dargestellt und später von Drebes [6]), Heinzelmann [7]) und Zander [8]) näher untersucht. Sie entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfanilsäure und wird auch erhalten, wenn man die aus *m*-Benzoldisulfosäure darstellbare *β*-Nitro-*m*-benzoldisulfosäure mit Reduktionsmitteln behandelt. Mit salpetriger Säure geht sie in eine Diazoverbindung über, aus der beim Kochen mit absolutem Alkohol *m*-Benzoldisulfosäure entsteht. Sie bildet saure und neutrale Salze.

---

[1]) Vergl. auch Ch. Girard, Ber. (1873) **6**, 1316. — [2]) Ber. (1880) **13**, 39, 41. — [3]) Ibid. (1881) **14**, 2655. — [4]) Ann. (1877) **188**, 148. — [5]) Ann. (1856) **100**, 164. — [6]) Ber. (1876) **9**, 551. — [7]) Ann. (1877) **188**, 170; **190**, 226. — [8]) Ann. (1879) **198**, 1.

α-Amido-*m*-benzoldisulfosäure wird durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung erhalten. Sie bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Prismen. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich.

Amido-*o*-benzoldisulfosäure[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[2]SO_3H\\[3]NH_2\end{cases}$ oder $C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\[2]SO_3H,\\[5]NH_2\end{cases}$

entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*-Amidobenzolsulfosäure. Die aus ihr darstellbare Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Alkohol *o*-Benzoldisulfosäure.

Toluidinsulfosäuren.

o-Toluidin-*m*-sulfosäure[2]: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]NH_2\\[5]SO_3H\end{cases}$,

entsteht durch Behandeln von *o*-Toluidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure oder durch Erhitzen von schwefelsaurem *o*-Toluidin auf ca. 200°

Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser weit leichter löslich sind. Ihre Salze krystallisiren meistens gut.

Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in glänzenden Tafeln.

p-Toluidinsulfosäuren[3].

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *p*-Toluidin entsteht ein Gemenge von *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure und *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure. Letztere entsteht besonders beim Erhitzen von 1 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. gewöhnlicher Schwefelsäure, resp. von saurem schwefelsaurem *p*-Toluidin auf ca. 200°.

Xylidinsulfosäuren[4].

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Sulfosäuren der Xylidine ist bisher nur die aus dem α-Amido-*m*-xylol näher bekannt geworden. Dieselbe wurde durch Sulfuration des reinen

[1]) Ber. (1876) **9**, 552. — [2]) Ann. (1873) **169**, 374; (1875) **176**, 292; Ber. (1880) **13**, 1941. — [3]) Sell, Ann. (1863) **126**, 155; Malyschew, Zeitschr. 1869, 212; Beilstein und Kuhlberg, Ann. (1874) **172**, 230; Pechmann, Ann. (1874) **173**, 195; Neville und Winther, Ber. (1880) **13**, 1947; Limpricht, Ber. (1885) **18**, 2175. — [4]) Ber. (1883) **16**, 193; (1885) **18**, 2188, 2664; (1886) **19**, 137.

α-Amido-*m*-xylols und des rohen Xylidins und durch Reduktion der Nitro-*m*-xylolsulfosäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Darstellung. Käufliches Xylidin wird allmälig in das $1^1/_2$fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure eingegossen, die heiss gewordene Flüssigkeit noch zwei Stunden auf 140 bis 150° erhalten und nach dem Abkühlen mit so viel Eiswasser und Schnee versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. Die ausgepresste Amidoxylolsulfosäure wird mit der nöthigen Menge kohlensauren Baryts zusammengeknetet, durch heisses Wasser in Lösung gebracht und das erhaltene Barytsalz durch schwefelsaures Kalium zersetzt. Das ausgezeichnet schön krystallisirende Kaliumsalz kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Dr. Otto. N. Witt[1]) empfahl im D. R.-P. Nr. 34 854 (v. 5. Mai 1885 ab) ein Verfahren zur Trennung der Bestandtheile des rohen Xylidins durch Ueberführung derselben in die Sulfosäuren. Nach seinen Beobachtungen besteht das Xylidin des Handels im Wesentlichen aus drei Vierteln Amido-*m*-xylol und einem Viertel Amido-*p*-xylol. Die Monosulfosäure des ersteren ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, ihr Natriumsalz ist dagegen ungemein leicht löslich. Die Sulfosäure des *p*-Xylidins ist in Wasser sehr löslich; ihr Natriumsalz bildet perlglänzende, schwer lösliche Blätter. Auf diese Eigenschaften gründet sich das nachfolgende Trennungsverfahren.

121 kg käufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 80 bis 100° in Monosulfosäuren übergeführt. Sobald dieses geschehen ist, giesst man die Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die Sulfosäure des Metaxylidins ab, wird filtrirt und ausgewaschen. Die Waschwässer werden mit Kalk behandelt, das erhaltene Kalksalz mit Soda umgesetzt und das Natronsalz eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der Sulfosäure des *p*-Xylidins aus.

Die so erhaltenen Sulfosäuren können in die entsprechenden Basen verwandelt werden und zwar die *m*-Xylidinsulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf eine erhöhte Temperatur, die *p*-Xylidinsulfosäure durch trockne Destillation ihrer Salze.

Patentansprüche. 1. Das Verfahren zur Trennung der im käuflichen Xylidin enthaltenen Isomeren, indem man dasselbe in Monosulfosäure überführt und diese unter Benutzung der ungleichen Löslichkeit der Säuren beziehungsweise ihr Natriumsalze trennt. 2. Die Wiedergewinnung der freien Xylidine aus ihren nach 1. geschiedenen Monosulfosäuren nach bekannten Methoden.

Sulfoderivate des Benzidins.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzidin oder dessen Salze entsteht ein Gemenge von Sulfoderivaten des Benzidins, dessen Zusammensetzung je nach den angewandten Mengenverhältnissen, der Zeitdauer der Reaktion und der Temperatur sehr verschieden ist. Griess[2]) beobachtete, dass beim kurzen Erhitzen

[1]) Vergl. S. 337. — [2]) Ber. (1881) **14**, 300.

von 1 Thl. Benzidin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170° eine Benzidindisulfosäure: $C_{12}H_6\begin{cases}(NH_2)_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$, gebildet wird. Bei längerer Einwirkung (ca. 1 Stunde) und höherer Temperatur (170 bis 200°) entstehen ausser dieser Benzidindisulfosäure nach einem Patente[1]) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld noch eine Benzidintrisulfosäure, eine Benzidintetrasulfosäure, eine Monosulfosäure und eine Disulfosäure des Benzidinsulfons. Nach einem späteren Patent[2]) derselben Fabrik bildet sich durch Erhitzen von Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unter 120° Benzidinsulfon, welches bei 150 bis 160° in die Benzidinsulfonsulfosäuren, bei höherer Temperatur unter Entwickelung von schwefliger Säure in die oben erwähnten Benzidinsulfosäuren übergeht.

Benzidindisulfosäure: $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$,

wird bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Benzidin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure im Oelbade auf 170° erhalten. Man reinigt die Säure durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Wasser, Auflösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure.

Sie bildet kleine, weisse Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. In sehr verdünnten, wässerigen Lösungen der Säure entsteht mit Brom eine grüne Färbung. Salpetrige Säure führt sie in eine Tetrazodiphenyldisulfosäure über, welche gelblichweisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, mikroskopisch kleine Prismen bildet. Sie liefert mit den Sulfosäuren der Naphtole violette bis braunrothe Azofarbstoffe.

Benzidinsulfon: $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NH_2)\\|\\C_6H_3(NH_2)\end{matrix}\right\}SO_2$.

Darstellung. 1 Thl. Benzidin (oder Benzidinsalz) wird mit 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, welche 40 Proc. Anhydrid enthält, so lange bei 100° erhitzt, bis kein Benzidin mehr nachgewiesen werden kann. Man giesst hierauf in Wasser und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, wobei das schwefelsaure Benzidinsulfon sich abscheidet. Dasselbe wird durch Filtriren von der Schwefelsäure getrennt. Um den erhaltenen Rückstand zu reinigen, kocht man denselben mit Natronlauge, filtrirt die erhaltene gelbe Substanz ab, löst sie wieder in heisser, verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Natronlauge, wobei sich das Benzidinsulfon als ein gelber, amorpher Niederschlag abscheidet.

[1]) D. R.-P. Nr. 27 954 v. 5. December 1883 ab. — [2]) D. R.-P. Nr. 33 088 v. 20. Januar 1885 ab.

Das Benzidinsulfon ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und schmilzt erst über 300° unter Zersetzung. Es bildet zum Unterschiede von dem Benzidin ein in heissem, säurehaltigem Wasser leicht lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Sulfat. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure über 120° geht es in Benzidinsulfonsulfosäuren über, wird es höher (150 bis 160°) erhitzt, so entstehen unter Entwickelung von schwefliger Säure Sulfosäuren des Benzidins. Salpetrige Säure führt es in eine Tetrazoverbindung über, welche mit Phenol in Azofarbstoffe übergeht.

Benzidinsulfondisulfosäure: $C_{12}H_4\begin{cases}(NH_2)_2\\(SO_3H)_2.\\SO_2\end{cases}$

Von den Sulfoderivaten des Benzidins scheint die Benzidinsulfondisulfosäure die wichtigste Verbindung zu sein. Es ist daher hier besonders ihre Darstellungsmethode beschrieben und im Anschluss an dieselbe die Methode angegeben, nach welcher die oben erwähnten Sulfosäuren des Benzidinsulfons und Benzidins von ihr getrennt werden können.

Darstellung. 1 Thl. Benzidin oder Benzidinsulfat wird zunächst mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid bei 100° erhitzt, um es in Benzidinsulfon umzuwandeln. Man steigert sodann die Temperatur auf 150° und erwärmt dabei so lange, bis alles Sulfon verschwunden ist, bis also eine Probe von heissem Wasser gelöst wird und auf Zusatz von Natronlauge sich nichts mehr abscheidet. Hierauf giesst man das Reaktionsprodukt in ca. 20 Thle. Wasser. Dabei gehen Benzidintrisulfosäure und Benzidintetrasulfosäure in Lösung, während die Benzidindisulfosäure, Benzidinsulfonmonosulfosäure und Benzidinsulfondisulfosäure sich abscheiden. Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser so lange aus, als noch etwas davon aufgenommen wird. Benzidinsulfondisulfosäure geht dabei in Lösung. Es werden von derselben nach der oben angegebenen Methode 80 Proc. von dem Benzidinsulfat erhalten. Der Rest enthält Benzidindisulfosäure und Benzidinsulfonmonosulfosäure. Um diese beiden Säuren zu trennen, wird das Gemenge mit kohlensaurem Kalk oder Baryt gekocht. Wird die dabei erhaltene Lösung der Kalk- oder Barytsalze eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten der koncentrirten Lösung das Salz der Benzidinsulfonmonosulfosäure in gelben Krystallen aus, während das Salz der Benzidindisulfosäure in Lösung bleibt. Um die Benzidintrisulfosäure und Benzidintetrasulfosäure von einander und von der Schwefelsäure zu trennen, kann man zunächst die Lösung durch Eindampfen koncentriren, bis das Gemenge der Sulfosäuren auskrystallisirt. Oder man stumpft die Schwefelsäure mit Natron, Soda, Kalk oder Kreide ab. Die beiden Säuren lassen sich durch die Barytsalze trennen. Das Barytsalz der Trisulfosäure ist in Wasser leicht löslich, das der Tetrasulfosäure dagegen schwer löslich.

Amidonaphtalinsulfosäuren.

Von den beiden Amidonaphtalinen, α- und β-Naphtylamin, sind entsprechende Sulfosäuren dargestellt worden und zwar entweder durch Sulfurirung der Naphtylamine oder durch Erhitzen der Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak. Sulfosäuren des α-Naphtylamins können auch durch Reduktion der Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins erhalten werden.

Durch Behandeln der Naphtylaminsulfosäuren mit salpetriger Säure entstehen Diazonaphtalinsulfosäuren.

α-Naphtylaminsulfosäuren.

Wird 1 Thl. α-Naphtylamin mit 3 bis 5 Thln. englischer Schwefelsäure behandelt, oder nach Neville und Winther[1]) schwefelsaures α-Naphtylamin auf ca. 180 bis 200° erhitzt, so entsteht im Wesentlichen eine α-Naphtylaminsulfosäure, welche mit der von Piria durch Kochen von α-Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Ammoniumsulfit erhaltenen *Naphtionsäure* identisch ist. Bei der letzteren Reaktion bildet sich gleichzeitig eine isomere Säure, welche jedoch nicht in freiem Zustande erhalten werden kann, da sie beim Abscheiden aus ihren Salzen sofort in α-Naphtylamin und Schwefelsäure zerfällt. Diese zersetzliche Säure bezeichnete Piria[2]) als *Thionaphtamsäure*. Derselben kommt wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_7.NH.SO_3H$ zu. Die Identität der Naphtionsäure mit der aus α-Naphtylamin und Schwefelsäure gebildeten schwer löslichen Sulfosäure wurde von Schmidt und Schaal[3]), von Clève[4]) und von Witt[5]) nachgewiesen.

Isomere Amidonaphtalinsulfosäuren wurden ferner durch Sulfurirung von salzsaurem α-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure, Reduktion der α-Nitro-α-naphtalinsulfosäure (*A*-Nitronaphtalinsulfosäure) und der beiden Nitronaphtalin-β-sulfosäuren (*B*- und *Δ*-Nitronaphtalinsulfosäuren) erhalten.

In dem deutschen Patent Nr. 5411 der Badischen Anilin- und Sodafabrik geschieht der Darstellung von schwer löslichen und leicht löslichen Sulfosäuren des α-Naphtylamins Erwähnung. Diese Darstellung geschieht entweder durch Sulfurirung des α-Naphtylamins mit rauchender Säure [1 Thl. Naphtylamin mit 3 Thln.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 1948. — [2]) Ann. (1851) **78**, 31. — [3]) Ber. (1874) **7**, 1368. — [4]) Jahresb. 1876, 676; Ber. (1877) **10**, 1723. — [5]) Ber. (1886) **19**, 56.

rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. (!) Anhydrid[1])] bei 70 bis 80° oder durch Reduktion der aus 1 Thl. Nitronaphtalin, 2 Thln. gewöhnlicher und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbade gebildeten Nitronaphtalinsulfosäure mit Eisen.

Naphtionsäure: $C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]NH_2\\SO_3H\end{cases}$.

Mol.-Gew. 223.

Darstellung. 1. Man kocht nach Piria eine Lösung von 1 Thl. α-Nitronaphtalin in 5 Thln. Alkohol mit 5 Thln. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak (1,24 specif. Gew.) während 8 Stunden, bis eine Probe sich in Wasser klar löst und sich kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Es ist dabei nöthig, von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, damit die Flüssigkeit nicht sauer reagire und eine Zersetzung der Thionaphtamsäure bewirke. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man hebt die obere, eine alkoholische Lösung der Ammoniumsalze der entstandenen Säuren, ab, verdunstet dieselbe zur Syrupskonsistenz und lässt krystallisiren. Nach einiger Zeit hat sich das thionaphtamsaure Ammonium in gelben Krystallen ausgeschieden. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Mutterlauge fällt die Naphtionsäure aus.

2. Einfacher geschieht die Darstellung der Naphtylaminsulfosäure durch Sulfuration von α-Naphtylamin mit 3 bis 5 Thln. gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von schwefelsaurem α-Naphtylamin auf 180 bis 200°. Beide Verfahren werden im Grossen ausgeführt.

Die Naphtionsäure ist schwer in kaltem (in ca. 4000 Thln.), leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Aus Wasser krystallisirt sie mit $^1/_2$ Mol. H_2O in kleinen, glänzenden Nadeln.

Das Natriumsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$, krystallisirt in grossen, monoklinen Tafeln, welche bei 80° $3^1/_2$ Mol. H_2O verlieren. Das Calciumsalz (monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle), das Magnesiumsalz (Prismen) und das Baryumsalz (Blätter) krystallisiren mit $8H_2O$. Die Lösungen der Salze fluoresciren intensiv blau.

Naphtalidinsulfosäure[2]): $C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]NH_2\\SO_3H\end{cases}$.

Darstellung. Fein gepulvertes, scharf getrocknetes, salzsaures α-Naphtylamin wird portionenweise in gut mit Eis oder Schnee gekühlte rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, wobei das Salz sich sofort unter Zischen und Entwickelung von Salzsäure auflöst. Ehe noch die ganze, auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, wird die Operation unterbrochen und das Reaktions-

[1]) Hier liegt offenbar ein Druckfehler vor, da α-Naphtylamin durch eine derartige Säure vollständig zerstört wird. — [2]) Witt, Ber. (1886) **19**, 578.

produkt auf gehacktes Eis gegossen, wobei die Säure sich als ein schleimiges Gerinnsel ausscheidet. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in das Kalksalz, dann in das Natronsalz verwandelt. Die Lösung des letzteren wird zur Syrupdicke eingedampft. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird abgepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung von einigen dunklen Flocken filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser wird der Rückstand weiter gereinigt und auf diese Weise das Natronsalz in Form schneeweisser, hellglänzender, weicher Blätter erhalten. Dieselben müssen nach Entfernung der Mutterlauge rasch, am besten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, da sie sich leicht am Licht und in der Luft färben. Durch Versetzen der Lösung des Natronsalzes mit Säuren wird die freie Säure in schneeweissen, käsigen Flocken erhalten.

Die Säure ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in käsigen Flocken, welche aus mikroskopisch feinen Nädelchen bestehen. Bei 15° löst sie sich in ca. 1000 Thln. Wasser.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in weissen Blättchen. Das Krystallwasser derselben ist sehr schwer zu bestimmen. Das Natronsalz enthält wahrscheinlich 5 Mol. H_2O, das Kalksalz 6 Mol. H_2O und das Barytsalz $8H_2O$.

Die Naphtalidinsulfosäure ist wahrscheinlich mit derjenigen Amidonaphtalinsulfosäure identisch, welche nach Clève[1]) durch Reduktion der α-Nitro-α-naphtalinsulfosäure erhalten wird.

α-Naphtylamindisulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

wird nach E. ter Meer & Co. entweder durch Reduktion von Nitronaphtalindisulfosäure oder durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α-Naphtylamin dargestellt.

α-Naphtylamintrisulfosäure: $C_{10}H_4\begin{cases}[\alpha]NH_2\\(SO_3H)_3\end{cases}$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in dem jetzt erloschenen D. R.-P. 22545 (vom 2. September 1882 ab) der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning beschrieben.

Darstellung. Es hat sich für die Gewinnung der Trisulfosäure des Alphanaphtylamins als vortheilhaft erwiesen, das Naphtylamin zunächst in die Monosulfosäure zu verwandeln und diese weiter zu sulfuriren. Man trägt einen Theil der schwer löslichen Alphanaphtylaminmonosulfosäure unter Abkühlung mit kaltem Wasser in drei bis vier Theile rauchende Schwefelsäure (40 Proc. SO_3) ein und erhitzt diese Mischung langsam auf

[1]) Verh. schwed. Ak. 1875, 28; vergl. Gaess, Patentanmeldung G. 2393, ausgelegt den 21. Januar 1884; Monit. scientif. 1884, 335.

120°, bei welcher Temperatur das Erhitzen noch 6 bis 10 Stunden fortgesetzt wird. Das Sulfurirungsprodukt wird nun in kaltes Wasser gegossen. Nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Kalkmilch wird der gebildete schwefelsaure Kalk entfernt, und die Lauge eingedampft. Der Rückstand besteht aus dem Calciumsalz der Alphanaphtylamintrisulfosäure, welches ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann. Die Trisulfosäure kann natürlich auch durch Einwirkung sonstiger Sulfurirungsmittel auf die Alphanaphtylaminsulfosäure erhalten werden, z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin oder reiner Schwefelsäure (H_2SO_4) bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. Aus Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure entstehen nur geringe Mengen Trisulfosäure.

β-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Sulfosäuren des β-Naphtylamins sind noch weniger durch wissenschaftliche Untersuchungen bekannt geworden als die des α-Naphtylamins. Es ist dieses um so bedauerlicher, als der Darstellung derselben in einer Reihe von Patentschriften gedacht wird, und grosse Mengen zur Erzeugung schöner Azofarbstoffe täglich bereitet werden. Es ist daher angezeigt, besonders genau die in diesen Patenten mitgetheilten Beobachtungen über jene Säuren hier anzuführen.

β-Naphtylaminmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\beta]NH_2\\SO_3H\end{cases}$.

1. Säuren aus β-Naphtylamin und Schwefelsäure.

I. Säuren nach P.-R. 20760.

Beim Behandeln von β-Naphtylamin mit koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Wärme entstehen nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) in wechselnden Mengen zwei isomere Monosulfosäuren, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Die in Wasser leicht lösliche Säure bildet sich in überwiegender Menge bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Durch die gemässigte Einwirkung einer Säure von 96 bis 97 Proc. an Schwefelsäuremonohydrat lässt sich β-Naphtylamin beinahe vollständig in die schwer lösliche Modifikation überführen.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 20760 vom 17. November 1881 ab. Patentanspruch 1 lautet: Darstellung der schwer löslichen Modifikation der Monosulfosäure des β-Naphtylamins mit Schwefelsäure von 96 bis 97 Proc. Monohydrat bei 100 bis 105°.

Darstellung der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure. 20 kg feingepulvertes β-Naphtylamin oder die entsprechende Menge seines Sulfates werden unter Umrühren in 60 kg Schwefelsäure von 96 bis 97 Proc. Monohydrat eingetragen und unter Umrühren auf 100 bis 105° während sechs Stunden erhitzt. Der Kesselinhalt wird sodann in 250 Liter kalten Wassers eingetragen und nach 24stündigem Stehen und Erkalten die schwer lösliche krystallinische β-Naphtylaminmonosulfosäure von der Mutterlauge durch Filtration und Abpressen befreit; die Mutterlauge enthält geringe Mengen der leicht löslichen Isomeren.

II. Säuren von Dahl und Co. in Barmen.

Dahl und Co. in Barmen haben nachgewiesen, dass die soeben erwähnte, aus β-Naphtylamin erhaltene schwer lösliche β-Naphtylaminsulfosäure keine einheitliche Substanz ist, sondern aus einem Gemenge von Isomeren besteht. Die Beobachtungen der genannten Firma sind in den deutschen Patenten Nr. 29 084, 32 271 (1. Zusatz zu 29 084) und Nr. 32 276 (2. Zusatz zu 29 084) niedergelegt.

Diese Patente lauten wie folgt:

a. P.-R. Nr. 29 084 (vom 2. März 1884 ab).

Titel: Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben.

Inhalt: Durch P.-R. Nr. 20 760 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird die Darstellung einer in Wasser schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure beschrieben; aus der Patentbeschreibung P.-R. Nr. 22 547 von der Farbfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M. kennen wir eine von dieser verschiedene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure. Ausserdem wird in den beiden Patenten je eine leicht lösliche β-Naphtylaminsulfosäure erwähnt. Wir haben nun gefunden, dass die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschriebene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von drei verschiedenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren besteht. Zur Trennung benutzen wir einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natronsalze in starkem Spiritus und andererseits die der Barytsalze in Wasser. Das Natronsalz der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird mit der sechsfachen Menge 90- bis 95procentigen Alkohols ausgekocht, abfiltrirt und der Spiritus abdestillirt. Das in Lösung gegangene Quantum beträgt etwa die Hälfte der angewendeten Substanz.

1. Aus der wässerigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Theiles fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie β-Naphtylaminmonosulfosäure in ganz kleinen verfilzten Nädelchen. Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung erhält man die Säure in kurzen, dicken Prismen. Die Säure löst sich in 200 Thln. kochenden und 1000 Thln. 15° warmen, destillirten Wassers. In Spiritus ist sie beinahe unlöslich. Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau. Das Natronsalz ist in Spiritus sehr schwer löslich (1 Thl.

in 120 Thln. 96procentigen siedenden Alkohols) und krystallisirt aus Wasser in wohl ausgebildeten, grossen Prismen oder in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen. Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in prachtvollen Krystallgarben von breitgedrückten bis zu 2 cm langen Säulen. Durch salpetrige Säure entsteht aus dieser Naphtylaminmonosulfosäure eine Diazoverbindung von grüngelber Farbe und grosser Schwerlöslichkeit in Wasser. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser geht die Diazoverbindung quantitativ in die α-Monosulfosäure des β-Naphtols (Bayersche Säure) über.

2. Zur weiteren Verarbeitung des in Spiritus leicht löslichen Theiles des Natronsalzes der β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden die freien Säuren durch Zusatz von Salzsäure aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes ausgeschieden und durch Kochen mit kohlensaurem Baryt deren Barytsalze dargestellt. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich in ziemlich geringer, ca. 10 Proc. der verarbeiteten ursprünglichen Masse betragender Menge ein Salz ab, das an seiner grossen Schwerlöslichkeit in Wasser und seinem Silberglanz leicht als das von der Farbfabrik vorm. Brönner in P.-R. Nr. 22547 beschriebene erkannt wird. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes die β-Naphtylaminmonosulfosäure in prächtig silberglänzenden Blättchen. Die aus dieser β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehende Diazoverbindung ist grüngelb gefärbt und in Wasser ziemlich löslich.

3. In Lösung bleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz einer bisher ganz unbekannten β-Naphtylaminmonosulfosäure. Erst aus ganz concentrirten, wässerigen Lösungen des mit reiner Säure dargestellten Barytsalzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte, undeutliche Kryställchen erhalten werden. Das Natronsalz ist in Spiritus leicht löslich (1 Thl. in ca. 10 Thln. siedenden Alkohols) und konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sowohl der Salze als der freien Säure fluoresciren rothblau. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt die β-Naphtylaminmonosulfosäure in langen, bis zu 1 cm messenden feinen Nädelchen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Säure löst sich in 260 Thln. siedenden und in 590 Thln. 15° warmen, destillirten Wassers; in Spiritus ist sie beinahe unlöslich. Lässt man salpetrige Säure auf die β-Naphtylaminmonosulfosäure einwirken, so findet bei hinreichender Verdünnung zunächst Lösung und nachher Ausscheidung der grüngelb gefärbten, in Wasser schwer löslichen Diazoverbindung statt. Kocht man diese mit angesäuertem Wasser, so erhält man eine neue β-Naphtolmonosulfosäure. Die Lösung des Natronsalzes derselben fluorescirt grünblau, durch Eisenchlorid wird sie ganz schwach violettroth gefärbt. Auf Zusatz von Diazonaphtionsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch Kochsalz in rothen Flocken ausgefällt wird und Wolle roth färbt. Die beim Färben damit erzielte Nüance ist viel gelber als die mit dem Farbstoff aus Schäffer'scher Säure und blauer als die mit dem der α-Monosulfosäure des β-Naphtols (s. o.) erhaltene. Technischen Werth besitzen die Farbstoffe aus dieser neuen β-Naphtolmonosulfosäure nicht, weil sie nicht rein genug färben.

Anstatt der Barytsalze kann man zur Trennung der in dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz enthaltenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren auch die Kalk- oder Strontiansalze verwenden. Auch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden in heissem Spiritus leicht löslichen Natronsalze in kaltem Alkohol lassen sich die Brönner'sche und die neue Säure ziemlich voll-

ständig trennen; während nämlich das Natronsalz unserer Säure in heissem und kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich ist, ist die Löslichkeit desjenigen der Brönner'schen Säure in heissem Spiritus fünfmal so gross als in kaltem; lässt man daher die alkoholische Lösung der Natronsalze stehen, so scheidet sich das der Brönner'schen Säure grösstentheils ab.

Durch Kombination der unter 3. beschriebenen neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche sich von denjenigen aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure 1. zu erhaltenden sehr wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich besonders scharf an damit gefärbter Baumwolle. Während z. B. der Farbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure 1. und α-Naphtolmonosulfosäure (aus Naphtionsäure) sehr blau ponceauroth, der mit der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Laurent'scher Sulfonaphtalidamsäure) hell bordeauxroth färbt, erzielt man mit den entsprechenden Farbstoffen der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. Farben von den Nüancen eines Ponceau 2 R, beziehungsweise eines blauen Ponceaus. Die Farbstoffe aus dieser letzteren Säure sind aber reiner und darum werthvoller als die aus der ersteren.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Sulfurirungsprocess so zu leiten, dass die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. möglichst bedeutend werde. Unsere Versuche haben gezeigt, dass man durch entsprechende Abänderung des Sulfurirungsprocesses die Ausbeute an der einen oder der anderen β-Naphtylaminmonosulfosäure erheblich steigern kann. Sulfurirt man β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge 66grädiger Schwefelsäure bei 100 bis 105° (P. R. Nr. 20760), so erhält man ein Säuregemenge, welches ca. 50 Proc. der Säuren enthält, deren Natronsalze in Spiritus leicht löslich sind, wovon ca. 80 Proc. auf unsere neue und ca. 20 Proc. auf die Brönner'sche Säure kommen. Bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure, Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer wird der Gehalt des Säuregemenges an der neuen Säure (3.), deren Natronsalz in Spiritus leicht löslich ist, erheblich gesteigert und die Entstehung der Brönner'schen Säure beinahe ganz vermieden. Erwärmt man länger, als zum Sulfuriren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β-Naphtylaminsulfosäure bilden; letztere entsteht in sehr beträchtlicher Menge, wenn man rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt verwendet. Bei längerem Erhitzen von β-Naphtylamin mit 66grädiger Schwefelsäure auf über 120° erhält man weniger Säure 1. und eine grössere Ausbeute an in Alkohol leicht löslichen Natronsalzen; es bildet sich aber mehr Brönner'sche Säure und ausserdem entstehen unsere Säure verunreinigende Substanzen, deren Entfernung sehr schwierig ist.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt: 1 Thl. β-Naphtylamin wird mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar löst. Hierauf giesst man das Säuregemenge in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt es einige Zeit stehen und filtrirt die abgeschiedene, schwer lösliche Säure ab. Durch Umwandlung in die Natronsalze und Trennung derselben nach der oben beschriebenen Methode erhält man die einheitlichen Säuren. Die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. beträgt hierbei 68 bis 70 Proc.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines in Wasser schwer löslichen Säuregemenges, welches hauptsächlich diejenige β-Naphtyl-

aminmonosulfosäure enthält, deren Natronsalz in 90 bis 95 Proc. Spiritus und deren Barytsalz in Wasser leicht löslich ist, durch Sulfurirung von β-Naphtylamin mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei einer 85° nicht übersteigenden Temperatur und möglichst kurzer Einwirkungsdauer nach der oben beschriebenen Methode.

2. Verfahren zur Gewinnung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. aus dem bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren unter Anwendung der ungleichen Löslichkeit der Natronsalze in Spiritus und der Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze in Wasser.

3. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. mit α- und β-Naphtolmonosulfosäuren. An Stelle der aus dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz abgeschiedenen einheitlichen Säuren kann das leicht lösliche, unbedeutende Mengen der Brönner'schen Säure enthaltende Natronsalz direkt verwendet werden.

b. P. R. 32271 vom 28. Mai 1884.

Titel: Verfahren zur Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Inhalt: Anstatt nach der im Hauptpatent beschriebenen Methode das Natronsalz des durch Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden, in Wasser schwer löslichen Gemenges der β-Naphtylaminmonosulfosäuren mit Spiritus zu extrahiren und dadurch die Säure 1. von den Säuren 2. und 3. zu trennen, kann man in folgender Weise verfahren:

1. Die Lösung des aus dem Gemenge der schwer löslichen Monosulfosäure des β-Naphtylamins dargestellten Kalksalzes wird so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einem Brei erstarrt. Man lässt hierauf erkalten und trennt nach zweitägigem Stehen die gelöst gebliebenen Theile durch Filtriren und Abpressen vom Rückstand. Dieser Rückstand besteht aus einem Gemenge der Kalksalze aller drei β-Naphtylaminmonosulfosäuren, enthält aber als Hauptbestandtheil die im Hauptpatent beschriebene Säure 1. und neben dieser den grössten Theil der im rohen Säuregemenge enthaltenen Brönner'schen Säure (Säure 2. des Hauptpatentes).

2. Aus dem Filtrat scheiden sich nach mehrtägigem Stehen wieder Krystalle ab, diese bestehen hauptsächlich aus dem Kalksalz der β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. und enthalten neben diesen noch bedeutende Mengen der Säure 1. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge und nochmaliges Krystallisiren und Abpressen gewinnt man den grössten Theil der noch in den Mutterlaugen enthaltenen, hauptsächlich aus dem Kalksalz der Säure 3. bestehenden Theile.

3. Die davon abgepresste, tiefbraun gefärbte Mutterlauge enthält neben nicht ausgeschiedenen β-Naphtylaminsulfosäuren bedeutende Mengen von Verunreinigungen. Zur Gewinnung der β-Naphtylaminmonosulfosäuren setzt man zu dieser Mutterlauge Salzsäure, filtrirt die abgeschiedene Säure ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, neutralisirt den Rückstand mit Kreide und reinigt durch Krystallisation. Das so gewonnene Kalksalz wird mit der Krystallisation 2. vereinigt.

Durch diese Krystallisationsmethode gelingt es: 1. Das rohe Salzgemenge in zwei Theile zu trennen, von welchen der eine grösstentheils aus den Kalksalzen der Säure 1. und 2. des Hauptpatentes, der zweite der Hauptsache nach aus den der Säure 3. besteht; 2. Die Säuren von Verunreinigungen zu befreien, welche die Darstellung reiner Farbstoffe sehr erschweren.

Beispiel. Eine 200 kg Kalksalz des Gemenges der Monosulfosäuren des β-Naphtylamins enthaltende Lösung wird auf ca. 300 Liter eingedampft, erkalten gelassen, nach zweitägigem Stehen abfiltrirt und der Rückstand abgepresst. Das Filtrat bleibt wieder zwei Tage stehen, worauf man die währenddessen abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, das Filtrat zu einem Brei eindampft, erkalten lässt und diesen nach ca. 24 Stunden abpresst. Die nunmehr ablaufende, tiefbraun gefärbte Mutterlauge wird mit Salzsäure versetzt und von den ausgeschiedenen, schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren abfiltrirt. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, und hierauf stark gepresst. Den Presskuchen vertheilt man in kochendem Wasser, neutralisirt mit Kreide, filtrirt ab, dampft ein, lässt zur Krystallisation stehen und vereinigt die erhaltenen Krystalle mit der zweiten Krystallisation.

Zur Darstellung der einheitlichen Säuren kann man die erhaltenen Kalksalze in ihre Natronsalze umsetzen und diese nach dem Hauptpatent verarbeiten. In den meisten Fällen können indessen die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren getrennten Salze direkt verwendet werden. Die einheitlichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren lassen sich nach dieser Trennungsmethode aus dem Gemenge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren nicht abscheiden, aber die Methode ermöglicht eine theilweise Trennung, sowie eine Reinigung der Säuren und vereinfacht die Gewinnung einheitlicher Säuren nach dem Hauptpatent. Anstatt der Kalksalze können auch die Baryt- oder Strontiansalze verwendet werden. Zur Verarbeitung eignen sich besonders Säuregemenge, welche nur geringe Mengen der Brönner'schen Naphtylaminmonosulfosäure (Säure 2. des Hauptpatentes) enthalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der sogenannten β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. (Patent Nr. 29 084) durch Umwandlung des durch Sulfurirung des β-Naphtylamins nach Patent 29 084, Anspruch 1., erhaltenen, in Wasser schwer löslichen Säuregemisches in Calcium- (Baryum- oder Strontium-) Salze, Eindampfen der Lösung derselben, bis die Salze der sogenannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren 1. und 2. auskrystallisirt sind, und Einengen der Mutterlauge bis zur Krystallisation.

c. P.-R. 32276 vom 14. November 1884.

Titel: Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Inhalt: Die β-Naphtylaminmonosulfosäure 3., welche aus den nach bisher bekannten Methoden dargestellten Gemengen der β-Naphtylaminmonosulfosäuren gewonnen wird (s. P. R. Nr. 29 084) ist stets durch braune, in heissem Alkohol lösliche Substanzen verunreinigt, welche den aus ihr zu erhaltenden Azofarbstoffen einen trüben Ton verleihen und darum entfernt werden müssen.

Die Entstehung der braunen Substanzen und die durch sie nothwendig werdende umständliche und verlustreiche Reinigung der Säure 3. kann aber

durch Benutzung der bisher unbekannten Eigenschaft des schwefelsauren β-Naphtylamins, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfosäure zu verwandeln, vermieden werden. Hierzu ist es nur erforderlich, das schwefelsaure β-Naphtylamin in einer zur Erhaltung des flüssigen Zustandes hinreichenden Menge gewöhnlicher 66grädiger Schwefelsäure aufzulösen und unter sehr häufigem Umrühren 2 bis 3 Tage lang bei 15 bis 20° stehen zu lassen.

Freies β-Naphtylamin sulfurirt sich, wenn es in Schwefelsäure von der angegebenen Temperatur eingerührt wird, selbst bei achttägigem Stehen nicht, die Anwendung des schwefelsauren Salzes ist also unerlässlich; selbstverständlich kann man aber die Darstellung des Salzes und die darauf folgende Sulfurirung in einer Operation ausführen.

Wir verfahren auf folgende Weise: 85 kg schwefelsauren β-Naphtylamins werden allmälig in 270 kg 66grädiger Schwefelsäure eingetragen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° in einem wohlverschlossenen, eisernen Rührkessel so lange gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser klar löst. Die Masse verdickt sich nach einiger Zeit, wird aber bei fortschreitender Sulfurirung wieder dünner und bildet schliesslich einen asbestartig glänzenden, zähen Brei; es ist durchaus nöthig, dass alle Theile durchgerührt werden, da sich anderenfalls Klumpen bilden, welche sich der Sulfurirung entziehen. Nach 48 bis 70stündigem Rühren ist der Process beendigt. Das erhaltene Sulfosäurengemenge enthält ca. 55 Proc. unserer Säure 3. und nur Spuren Brönner'scher Säure. Das durch Extraktion mit Alkohol gewonnene Natronsalz der Säure 3. (s. P. R. Nr. 29 084) ist von ausgezeichneter Reinheit und direkt zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines zur direkten Abscheidung reiner β-Naphtylaminmonosulfosäure 3. geeigneten Gemisches von β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch allmälige Umlagerung von schwefelsaurem β-Naphtylamin in der zur Erhaltung des flüssigen Zustandes hinreichenden Menge 66grädiger Schwefelsäure bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur.

III. β-Naphtylaminsulfosäure von A. Liebmann.

Nach einer deutschen Patentanmeldung von A. Liebmann[1]) in Bonn soll beim Erhitzen von 1 Mol. β-Naphtylamin mit 1 Mol. Schwefelsäure auf 200 bis 210° fast nur eine Modifikation einer in Wasser unlöslichen β-Naphtylaminsulfosäure gebildet werden.

Darstellung. 14,3 kg fein gepulvertes β-Naphtylamin werden in 10 Thle. koncentrirte Schwefelsäure eingetragen und die ganze Masse innig gemischt. Darauf wird das Gemenge auf 200 bis 210° zwei Stunden oder so lange erhitzt, bis die Umwandlung vollkommen ist. Das steinharte Reaktionsprodukt wird zerkleinert und zur Reinigung in das Natron- oder Kalksalz verwandelt.

---

[1]) L 3205, ausgelegt den 27. Juli 1885; versagt den 27. Januar 1886; vergl. Monit. scientif. 1885, 1043.

Die Salze der so erhaltenen Säure sind in Wasser schwer löslich. Das Kalksalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, das Barytsalz (nach Liebmann) mit 5 Mol. H_2O in flachen Nadeln. Salpetrige Säure verwandelt die Säure in eine β-Naphtolsulfosäure, deren Barytsalz mit 6 H_2O krystallisirt.

Nach Untersuchungen von Limpricht[1]) entsteht nach dem Verfahren von Liebmann ein Gemenge von β-Naphtylaminsulfosäuren, welches als wesentlichen Bestandtheil die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure enthält.

Das Barytsalz krystallisirte mit 6 Mol. H_2O in silberglänzenden Blättchen. 100 g einer wässerigen Lösung enthielten nach fünf Tagen bei 3° 0,181, von einer anderen Krystallisation 0,197 g wasserfreies Salz. Das Natriumsalz krystallisirte mit 3 H_2O. 100 g Lösung in Wasser enthielten nach fünf Tagen bei 3° 1,790 wasserfreies Salz; 100 g Lösung in Alkohol von 90 Proc. enthielten nach vier Tagen bei 3° 0,180 wasserfreies Salz.

2. β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtolsulfosäuren.

Säuren nach P.-R. 22547.

Zwei β-Naphtylaminsulfosäuren wurden von der Farbfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M. dargestellt. (D. R.-P. Nr. 22547 vom 5. Juli 1882 ab). Das Verfahren gründet sich darauf, dass die nach Schäffer's Methode dargestellte β-Naphtolmonosulfosäure, welche aus zwei Isomeren besteht, beim Behandeln mit Ammoniak in ein Gemenge von zwei β-Naphtylaminsulfosäuren übergeht.

Darstellung. Als vortheilhaft wird folgende Methode empfohlen. 60 kg β-naphtolmonosulfosaures Ammon (neutrales oder saures Salz) werden mit 12 kg Kalkhydrat oder irgend einem Ammoniak entbindenden Agens (z. B. 20 kg kalcinirter Soda von 98 Proc.) und 60 kg Wasser während 24 Stunden auf 180° unter Druck erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann in 50 Liter heissem Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt und darauf angesäuert. Die entstandene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure, das Hauptprodukt der Einwirkung, scheidet sich sofort in dichten, krystallinischen Massen ab. Es wird heiss abfiltrirt, die Säure gut abgepresst und diese dadurch nahezu rein erhalten. Mit der Mutterlauge wird nach unten angegebener Methode weiter verfahren. Statt des Ammoniaksalzes lassen sich auch andere Salze anwenden. So giebt z. B. das Natriumsalz mit kohlensaurem Natron und Salmiak erhitzt, gute Resultate.

Die auf angegebene Weise dargestellte schwer lösliche Naphtylaminmonosulfosäure (sogenannte Brönner'sche Säure)

[1]) Privatmittheilung.

unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus β-Naphtylamin dargestellten schwer löslichen Sulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760). Sie löst sich in ca. 260 Theilen siedenden Wassers, die aus β-Naphtylamin dargestellte dagegen in ca. 70 Theilen. Während die aus Naphtylamin dargestellte Säure leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze bildet, besitzen die schwer löslichen Salze der aus β-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Säure hohe Krystallisationsfähigkeit. So löst sich z. B. das Baryumsalz der aus Naphtolsulfosäure dargestellten Amidosäure in ca. 180 Thln. Wasser von 15° C., während sich das Baryumsalz der aus Naphtylamin dargestellten Säure in ca. 9,5 Thln. Wasser von 15° C. löst. Sowohl die freie Säure als auch ihre Salze zeichnen sich durch prachtvollen Silberglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus β-Naphtylamin fehlt. Die aus der Diazoverbindung der Säuren nach D. R.-P. Nr. 22547 in Kombination mit Phenolen u. s. w. dargestellten Farbstoffe unterscheiden sich ebenfalls von den entsprechenden Farbstoffen der im D. R.-P. Nr. 20760 patentirten Säure, da sie durchgängig schwerer löslich sind und gelbere Nüancen besitzen.

Die bei Darstellung der eben beschriebenen schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure erhaltene Mutterlauge enthält noch in nicht unbedeutender Menge eine in Wasser leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure; zur Gewinnung derselben wird die Mutterlauge mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit 2 bis 3 Thln. Alkohol von 90° ausgekocht. Aus der angesäuerten alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten aus. Die so erhaltene β-Naphtylaminmonosulfosäure ist nicht identisch mit der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure. Sie löst sich in ca. 190 Theilen 90procentigem siedendem Alkohol, die leicht lösliche nach R.-P. Nr. 20760 dagegen in ca. 100 Theilen Alkohol. Ferner erhält man bei Kombination der Diazoverbindung der nach R.-P. Nr. 22547 dargestellten Säure mit Phenolen u. s. w. eine Reihe neuer Farbstoffe, die in Bezug auf Nüancen durchaus verschieden sind von den entsprechenden Farbstoffen der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin. Z. B. entsteht mit α-Naphtolmonosulfosäure ein schöner, rothblauer Farbstoff. Die Diazoverbindung der aus β-Naphtylamin dargestellten Säure dagegen liefert mit demselben Komponenten einen blutrothen, stark ins Bräunliche ziehenden Farbstoff. Im Allgemeinen zeigen die Azofarbstoffe der schwer löslichen Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtylamin durchweg gelbere, beziehungsweise bräunliche Nüancen, während die Azofarbstoffe aus der leicht löslichen in R.-P. Nr. 22547 patentirten Säure mehr rothe, beziehungsweise blaue Töne zeigen.

Durch Kombination der Diazoverbindungen der beschriebenen beiden β-Naphtylaminmonosulfosäuren mit den Phenolen, Oxyphenolen und Naphtolen, deren Aethern und Sulfosäuren erzielt man eine Reihe neuer schöner Farbstoffe, deren Nüancen je nach den zur Anwendung gekommenen Komponenten zwischen Gelb bis Rothviolett beziehungsweise Braunroth schwanken. Wie schon erwähnt, liefert die schwer lösliche Säure die mehr gelben, die leicht lösliche Säure dagegen die mehr rothen, beziehungsweise blauen Nüancen. So giebt z. B. die Diazoverbindung der schwer löslichen Sulfosäure mit Phenol ein sehr gelbes Orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure Gelbroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure Blutroth, mit α-Naphtol desgleichen. Die Diazoverbindungen der leicht löslichen Sulfosäuren geben dagegen mit β-Naphtolmonosulfosäure Ziegelroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtol tief Blauroth.

Patentansprüche des R.-P. 22 547. 1. Die Umwandlung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Einwirkung von Ammoniak. 2. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindungen der nach Patentanspruch 1. erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, deren Aethern und Sulfosäuren. (Vergl. S. 281.)

Zur Ueberführung der β-Naphtolsulfosäuren in die entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren lässt man nach einem Patent von Ludwig Landshoff[1]) Ammoniak bei höherer Temperatur (200 bis 250°) während ca. 12 Stunden auf die Alkalisalze der ersteren einwirken. Die Operation wird in eisernen, mit Rührwerken versehenen Cylindern vorgenommen. (Vergl. S. 282.)

H. Limpricht hat die Brönner'sche Säure, welche durch Digestion der sogenannten Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure mit Ammoniak im Grossen erhalten wird, näher untersucht und dabei folgende Resultate[2]) gefunden.

Die Säure selbst bildet hellgraue, silberglänzende in Wasser schwer lösliche Blättchen.

Salze. Das Natronsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 3H_2O$, krystallisirt in schönen, silberglänzenden, farblosen Blättchen, welche in trockenem Zustande unverändert bleiben, in feuchtem Zustande am Licht sich leicht violettroth färben. 100 Thle. wässerige Lösung enthielten nach sieben Tagen bei 0° 1,579 Thle., 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. nach sechs Tagen bei 0° 0,177 Thle. wasserfreies Salz. — Das Kaliumsalz: $C_{16}H_6(NH_2)SO_3K + H_2O$, krystallisirt in silberglänzenden, kleinen, spitzen Nadeln, welche leicht in heissem Wasser löslich sind. 100 Thle. wässerige Lösung enthielten nach vier Tagen bei 4° 1,553 Thle. wasserfreies Salz. In

[1]) D. R.-P. Nr. 27 378 vom 23. Januar 1883 ab; abhängig vom Patent 22 547; Ber. (1883) 16, 1931. — [2]) Nach Privatmittheilungen.

100 Thln. einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. waren bei 5° nach vier Tagen 0,129 Thle. des wasserfreien Salzes gelöst. — Das in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Kalksalz enthält $5H_2O$. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach vier Tagen bei 5° 0,352 Thle. wasserfreies Salz. — Das Barytsalz krystallisirt mit 6 Mol. H_2O in silberglänzenden, spiessigen Nadeln. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach sechs Tagen bei 0° 0,155 Thle. wasserfreies Salz. Das Bleisalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in kleinen, silberglänzenden Blättchen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach vier Tagen bei 1° 0,139 Thle. wasserfreies Salz.

β-Amidonaphtalindisulfosäuren.

Zur Darstellung einer β-Amidonaphtalindisulfosäure geht Louis Freund[1]) in St. Ludwig von dem Naphtalin aus und erhitzt dasselbe 8 bis 10 Stunden mit 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 200°. Hierauf lässt man erkalten und trägt unter Vermeidung allzu grosser Temperaturerhöhung 2 Thle. Salpetersäure von 50 Proc. oder die entsprechende Menge eines Nitrates ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reaktionsmasse in 200 Liter Wasser eingetragen und mit Eisenfeilspähnen reducirt. Durch Behandeln mit Kalkmilch erhält man die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren, welche durch Eindampfen koncentrirt werden können.

Freund hält diese Säure für ein Derivat des β-Naphtylamins, weil sie und die daraus darstellbare Naphtoldisulfosäure mit Salpetersäure weder Dinitronaphtol noch eine Sulfosäure des letzteren liefert.

Die Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co. in Frankfurt a. M. erhielt ein Patent (D. R.-P. Nr. 35 019 vom 15. Jan. 1884 ab), durch welches ein Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtylamindisulfosäure und der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure geschützt ist[2]).

Diese Säure lässt sich nach diesem Patent durch Sulfurirung von β-Naphtylamin und noch leichter von β-Naphtylaminsulfosäure erhalten. Durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit Wasser entsteht β-Naphtol-γ-disulfosäure (G-Säure des Patentes 3229).

Darstellung. 10 kg β-Naphtylaminsulfat werden in 30 kg rauchende Schwefelsäure von 20 bis 30 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Masse so lange auf 110 bis 140° erhitzt, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst. Darauf wird das Reaktionsprodukt in 200 Liter Wasser eingetragen und mit kohlensaurem Baryt oder Kalk neutralisirt. Geht man von der schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäure aus, so werden 10 kg der letzteren mit 30 kg Schwefelsäure von 66° B. bei 110° oder mit rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydrid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis bei starker Verdünnung einer Probe mit Wasser keine Ausscheidung mehr stattfindet.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 27 346 vom 24. Febr. 1883 ab. — [2]) D. R.-P. Nr. 35 019 vom 15. Januar 1884 ab; Patentanspruch 1 dieses Patentes lautet: Darstellung der leicht löslichen β-Naphtylamindisulfosäure durch Sulfuriren von β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Die Säure ist leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich.

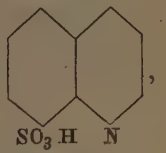
Sulfosäuren des Chinolins und dessen Homologen.

Chinolinsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen zunächst Chinolin-*o*- und *m*-monosulfosäuren und zwar hängt das Mengenverhältniss derselben von der Temperatur und dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure ab. Erhitzt man 1 Thl. Chinolin mit 4 Thln. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf 100°, 150° oder 200°, so beträgt die Ausbeute an *o*-Sulfosäure (α-Sulfosäure) etwa das Vierfache der an *m*-Sulfosäure (β-Sulfosäure), bei 270° wird jedoch mehr von der letzteren gebildet, ebenso, wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt. Die *o*-Sulfosäure und deren Kalksalz sind schwerer löslich als die *m*-Säure, resp. deren Kalksalz. Zur Trennung benutzt man die Kalksalze.

Beide Säuren gehen bei weiterer Sulfurirung in Chinolindisulfosäuren über.

Chinolinmonosulfosäuren können auch durch Behandlung von Amidobenzolsulfosäuren mit Glycerin und Nitrobenzol dargestellt werden.

Chinolin-*o*-sulfosäure[1]): $C_9H_6N(SO_3H)$ = 

,

entsteht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin.

Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht dasselbe (α-) Oxychinolin, welches auch aus *O*-Amidophenol gebildet wird. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Chinolinsäure.

---

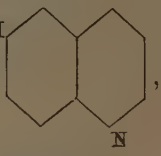
[1]) Lubawin, Ann. (1870) **155**, 313; Ber. (1869) **2**, 400; Bedall und Fischer (1881) **14**, 442, (1882) **18**, 684; O. Fischer und Renouf, Ber. (1884) **17**, 755; La Coste, Ber. (1882) **15**, 196.

Chinolin-*m*-sulfosäure: $C_9H_6N(SO_3H)$ =

,

bildet sich nach La Coste [1]) und Bedall und O. Fischer [2]) neben der o-Säure bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin (s. o.).

Die Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen, dünnen, farblosen Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie *β*-Oxychinolin [3]).

Chinolin-*p*-sulfosäure [4]): $C_9H_6N(SO_3H)$ = 

,

wurde von Happ durch Erhitzen von 75 g *p*-Sulfanilsäure mit Glycerin, 24 g Nitrobenzol und 120 g Schwefelsäure dargestellt. Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning geben in ihrem Patente folgende Verhältnisse an: 100 Sulfanilsäure, 120 Glycerin, 150 Schwefelsäure und 40 bis 50 Nitrobenzol. Sie bildet farblose Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie das bei 193° schmelzende *p*-Oxychinolin.

Chinolindisulfosäuren.

Die Darstellung von Chinolindisulfosäuren ist in einem Patente beschrieben, welches Wilhelm La Coste [5]) in Aachen erhielt.

Dieses Patent lautet wie folgt:

Verfahren zur Darstellung von Chinolindisulfosäuren, Oxychinolinsulfosäuren und Dioxychinolinen.

Zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten Chinolindisulfosäuren erhitzt man das Gemenge der beiden isomeren Chinolinmonosulfosäuren, die

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 196. — [2]) Ber. (1882) **15**, 684, 1979. — [3]) Riemerschmied, Ber. (1883) **16**, 721. — [4]) Happ, Ber. (1884) **17**, 192; Fischer und Wilmack, Ber. (1884) **17**, 440; Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brünig, D. R.-P. Nr. 26 430 vom 3. August 1883. — [5]) D. R.-P. 29 920 vom 20. April 1884; vergl. Ber. (1886) **19**, 995.

bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen, mit dem anderthalbfachen bis doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure auf eine Temperatur von 200 bis 240°. An Stelle der Chinolinmonosulfosäuren kann als Ausgangsmaterial auch direkt Chinolin benutzt werden, nur muss dann eine entsprechend grössere Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt werden; an Stelle der letzteren kann in beiden Fällen auch saures Kaliumsulfat Verwendung finden. Das Reaktionsprodukt enthält neben freier Schwefelsäure zwei isomere Chinolindisulfosäuren, und zwar entsteht die als α-Säure bezeichnete Verbindung in grösserer Menge als die β-Säure. Die beiden isomeren Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren namentlich in unreinem Zustande sehr schwer; um die beiden Sulfosäuren beziehungsweise ihre Kalium- oder Natriumsalze, welche bei der Darstellung der Oxychinoline und ihrer Derivate Verwendung finden, von einander zu trennen, kann man die verschiedene Löslichkeit der Salze beider Säuren, z. B. der Kalium- oder Baryumsalze, benutzen. Man giesst das oben erwähnte Reaktionsprodukt in Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleikarbonat, Calcium- oder Baryumkarbonat, neutralisirt die Lösung der Disulfosäuren mit Kaliumkarbonat und trennt durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Abwaschen mit Wasser das leicht lösliche Salz der α-Säure von dem bedeutend schwerer löslichen der β-Säure. Statt der genannten Karbonate können natürlich auch Aetzkalk, Barythydrat, Schwefelbaryumlösung und dergleichen zum Absättigen Verwendung finden.

α-chinolindisulfosaures Kalium: $NC_9H_5(SO_2.OK)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Die heiss bereiteten Lösungen des Salzes erstarren beim Erkalten zu einem aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge eine weisse, perlmutterglänzende Masse bildet.

β-chinolindisulfosaures Kalium: $NC_9H_5(SO_2.OK)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Das Salz scheidet sich aus seinen Lösungen als körnig krystallinische Masse ab, die beim Trocknen etwas verwittert.

Zur Darstellung dieser Kaliumsalze beziehungsweise der entsprechenden Natriumsalze kann man die schwefelsäurehaltige Lösung der Disulfosäuren auch mit Calciumkarbonat vollständig neutralisiren; man trennt die Lösung der Calciumsalze von dem ausgeschiedenen Gyps und erhitzt dieselbe unter Zusatz eines löslichen Baryumsalzes, z. B. Baryumacetat oder Chlorbaryum, wobei sich der grösste Theil des in siedendem Wasser schwer löslichen Baryumsalzes der β-Säure abscheidet. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumkarbonat in geringem Ueberschuss werden die Baryum- beziehungsweise Calciumsalze der Chinolindisulfosäuren in die Kalium- oder Natriumsalze übergeführt.

Werden die letztgenannten Salze der Chinolindisulfosäuren mit etwa drei Theilen Kali- oder Natronhydrat bei 180 bis 200° einige Stunden geschmolzen, so wird zunächst nur ein Sulfosäurerest durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen die hellgelb gefärbten, in verdünntem Alkohol löslichen Salze der entsprechenden Oxychinolinsulfosäuren: $NC_9H_5.SO_3H.OH$, die aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirten Lösung der Schmelze auskrystallisiren.

Nimmt man beim Schmelzen mit Kali oder Natron eine grössere Menge Alkali, etwa 5 Thle. auf 1 Thl. des betreffenden Salzes der Chinolindisulfo-

säure, und erhitzt auf eine Temperatur von 290 bis 310°, dann entstehen Dioxychinoline: $NC_9H_5(OH)_2$. Um beispielsweise das als Hauptprodukt sich bildende α-Dioxychinolin zu isoliren, löst man die Schmelze in Wasser, neutralisirt sehr genau mit Salzsäure oder Schwefelsäure und entzieht der Lösung das Dioxychinolin durch Behandeln mit Aether. Bringt man bei niederer Temperatur die neutrale oder schwach saure Lösung der Schmelze zur Trockne, so kann man dem Rückstande das Dioxychinolin oder dessen Salze auch durch Extrahiren mit Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol und dergleichen entziehen.

α-Dioxychinolin: $NC_9H_5(OH)_2$.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Verbindung als gelblich gefärbte, krystallinische Masse, die aus heissem Benzol in fast farblosen, bei 143° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in Alkalien und Säuren leicht löslich; mit Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure bildet sie gelb gefärbte, gut krystallisirende Salze.

Patentanspruch. Die Darstellung der isomeren α- und β-Chinolindisulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin- oder Ortho- und Metachinolinmonosulfosäure, sowie die Ueberführung dieser Chinolindisulfosäuren in Oxychinolinsulfosäuren und Dioxychinoline durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien.

Methylchinolinsulfosäuren.

Methylchinolinsulfosäuren sind sowohl aus dem Toluchinolin als auch aus dem isomeren Chinaldin dargestellt und untersucht worden.

Toluchinolinsulfosäuren.

J. Herzfeld[1]) lehrte die aus *o*-Toluchinolin und aus *p*-Toluchinolin entstehenden Sulfosäuren kennen. Von diesen ist die Säure aus *o*-Toluchinolin in Wasser leicht löslich; dasselbe gilt für deren Salze. Die Sulfosäure des *p*-Toluchinolins ist in Wasser sehr schwer löslich. Sie bildet leicht lösliche Alkalisalze, schwer lösliche Baryt-, Kalk- und Kupfersalze.

Beide Sulfosäuren gehen beim Schmelzen mit Aetznatron in Oxytoluchinoline über, von denen das *o*-Oxytoluchinolin zwischen 245 bis 248°, das *p*-Oxytoluchinolin bei 95 bis 96° schmilzt.

Chinaldinsulfosäuren.

Die Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering in Berlin (P.-R. Nr. 29 819 vom 2. Oktober 1883 ab, Zusatz zu P.-R.

[1]) Ber. (1884) **17**, 903, 1550.

Nr. 24317 vom 19. August 1882) erhielt ein Patent auf Verfahren zur Darstellung von Chinaldinmonosulfosäuren [1]).

Die Darstellung der Chinaldinmonosulfosäuren geschieht nach zwei Methoden und zwar durch Behandeln von Chinaldin mit Schwefelsäure oder durch Erhitzen der Sulfosäuren des Anilins, beziehungsweise *o*-Toluidins oder *p*-Toluidins mit Aldehyd und Salzsäure.

1. Methode. Chinaldin wird in einen Ueberschuss (etwa die zehnfache Menge) rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen und das Gemisch erhitzt, bis sich in einer Probe kein Chinaldin mehr nachweisen lässt. Die Reaktion geht innerhalb weiter Temperaturgrenzen vor sich, sie erfolgt schon unter 100°; die Temperatur kann indess auch auf 150° und höher gesteigert werden, jedoch ist die angewendete Temperatur auf das Mengenverhältniss der entstehenden Produkte von Einfluss. Es bilden sich nämlich hierbei drei isomere Chinaldinmonosulfosäuren: $C_{10}H_8N(SO_3H)$, die Ortho-, β- und Parasulfosäure, von denen die eine oder die andere je nach der angewendeten Temperatur vorherrschend entsteht. Die Ortho- und Parasulfosäuren werden vorzugsweise bei niederer Temperatur gebildet, die β-Sulfosäure ist namentlich bei höherer Temperatur das Hauptprodukt. Die Sulfurirung des Chinaldins bei einer Temperatur von 100° ergab eine Ausbeute von etwa $^2/_3$ der β-Sulfosäure, fast $^1/_3$ der *o*-Sulfosäure und sehr wenig *p*-Sulfosäure. Bei etwa 130° hingegen entsteht die β-Sulfosäure in weitaus überwiegender Menge. Das gebildete Reaktionsprodukt wird hierauf in die etwa vierfache Menge Wasser gegossen und annähernd mit Soda neutralisirt, und zwar so, dass das Natriumsulfat noch in Lösung bleibt. Die schwer lösliche β-Sulfosäure wird hierdurch ausgefällt. Man filtrirt ab, sättigt das Filtrat mit Soda und filtrirt von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat ab. Durch Eindampfen der Lösung und Abfiltriren des Natriumsulfates werden schliesslich sehr koncentrirte Lösungen der Natriumsalze der *o*- und *p*-Sulfosäure erhalten. Bei Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich alle *o*-Sulfosäure neben etwas *p*-Sulfosäure ab, der grösste Theil der letzteren bleibt in den Mutterlaugen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser werden die Säuren gereinigt.

2. Methode. Ein zweites Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Chinaldins und der Methylchinaldine besteht darin, dass analog der Darstellung des Chinaldins aus Anilin die Sulfosäuren des Anilins beziehungsweise des Ortho- und Paratoluidins mit Aldehyd und Salzsäure erhitzt werden. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$(HSO_3)C_6H_4NH_2 + 2\,C_2H_4O = (HSO_3)C_{10}H_8N + 2\,H_2O + H_2.$$

Beispiel:

150 Theile Sulfanilsäure,
120 „ Paraldehyd,
150 „ rohe Salzsäure

werden erhitzt, das Produkt wird durch Eindampfen zur Trockne von der Salzsäure befreit und die Chinaldinsulfosäure durch heisses Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen. Durch Ueberführung in das Kalksalz und des letzteren in das Natronsalz wird sie gereinigt. Beim Schmelzen

[1]) Vergl. Döbner und v. Miller, Ber. (1884) **17**, 1703.

mit Aetzalkali liefert sie Paraoxychinaldin: $OHC_{10}H_8N$ (Schmelzp. 213°); sie ist daher identisch mit der beim Verfahren 1. beschriebenen Parachinaldinsulfosäure.

Statt der Salzsäure können bei dieser Methode auch andere wasserentziehende Agentien, statt des Paraldehyds gewöhnlicher Aldehyd, Acetal, Aldol, Milchsäure verwendet werden.

Die drei Säuren unterscheiden sich, wie oben angegeben, sehr durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Ferner liefern sie beim Schmelzen mit Aetzkali verschiedene Oxychinaldine. Aus der *o*-Sulfosäure entsteht ein bei 74° schmelzendes Oxychinaldin, aus *p*-Sulfosäure ein bei 213° schmelzendes, aus *β*-Sulfosäure ein bei 232 bis 234° schmelzendes Oxychinaldin. Ausserdem ist ihre Krystallform sehr verschieden. Die Orthosäure krystallisirt in langen, flachen Prismen des asymmetrischen Systems, die *β*-Säure in blassgelben, glänzenden, prismatischen Krystallen des monosymmetrischen Systems, die Parasäure in kleinen, nach der Basis tafelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems.

Mittelst desselben Verfahrens werden auch die aus Toluidin, Xylidin und Kumidin dargestellten Methylchinaldine in Sulfosäuren übergeführt.

Die Patentansprüche des P.-R. Nr. 29 819 lauten: 1. Behufs Darstellung von Oxychinaldinen die Trennung der durch Behandeln von Chinaldin mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäuremonochlorhydrin erhaltenen Chinaldinsulfosäuren nach Patentanspruch 2a. des Patentes Nr. 24 317 in drei verschiedenen Monosulfosäuren durch Behandeln mit Wasser.

2. An Stelle der Darstellung von Chinaldinsulfosäuren aus Chinaldin und Schwefelsäure nach dem Patent Nr. 24 317 die Herstellung derselben Säuren beziehungsweise deren Methylsubstitutionsprodukte durch Behandeln von Anilin- beziehungsweise Toluidinsulfosäuren mit Aldehyd und Salzsäure oder anderen Kondensationsmitteln.

Azosulfosäuren.

p-Azobenzolmonosulfosäure[1]: $C_6H_4 \begin{cases} [1]SO_3H \\ [4]N{=}N \cdot C_6H_5 \end{cases}$.

Die Säure entsteht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Azobenzol (Griess) und wird am besten so dargestellt, dass man 1 Thl. Azobenzol mit 6 Thln. Pyroschwefelsäure auf 135° erhitzt, nach dem Erkalten in 4 Thl. Wasser giesst und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. der theoretischen (Janovsky). Als Nebenprodukt wird nach Griess eine in Wasser schwerer lösliche Säure (Hydrazobenzolsulfosäure) und nach Janovsky eine

[1]) Griess, Ann. (1870) **154**, 208; Janovsky, Monatshefte für Chemie (1881) **2**, 219; Ber. (1882) **15**, 1450; (1883) **16**, 2515.

leichter lösliche Säure (Schmelzpunkt 169°) erhalten. Die Azobenzolsulfosäure ist ziemlich schwer in kaltem Wasser (in 17 Thln. bei 10° nach Janovsky), sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol und Aether, leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in grossen, tief orangerothen Blättern, welche bei 127° schmelzen. Sie geht beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in zwei Azobenzoldisulfosäuren (α- und β-) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie nach Griess in p-Oxyazobenzol umgewandelt. Schwefelwasserstoff führt sie in ammoniakalischer Lösung in Hydrazobenzolsulfosäure über. Durch stärkere Reduktionsmittel entstehen Anilin und Sulfanilsäure.

Die Azobenzolmonosulfosäure ist eine sehr starke Säure, welche selbst Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Salzen austreibt. Ihre Salze sind meistens schwer in Wasser löslich und krystallisiren gut. Das Kalisalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in grossen, gelbrothen Blättern. Das Barytsalz bildet Nadeln.

Azobenzoldisulfosäuren.

Von den Sulfosäuren des Azobenzols sind der Theorie nach 12 Modifikationen möglich. Von diesen enthalten sechs die beiden Reste SO_3H an einem Kern, sechs die beiden Reste an verschiedenen Kernen. Wird Azobenzol mit 5 bis 8 Thln. rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 150 bis 170° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von drei Azobenzoldisulfosäuren [Limpricht[1]), Janovsky[2])], von diesen entsteht die eine (α-) nach Laar[3]) auch bei der Oxydation von Sulfanilsäure und besitzt daher die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[4]N\end{cases} \quad \| \quad C_6H_4\begin{cases}[4]N\\[1]SO_3H\end{cases}$$

Die zweite (β-) ist mit der unten beschriebenen Dimetasäure gleich.

Azobenzol-di-*m*-sulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\[3]N\end{cases} \| C_6H_4\begin{cases}[3]N\\[1]SO_3H\end{cases}$, entsteht nach Limpricht, Mahrenholtz und Gilbert[4]), Claus und Moser[5]) bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder besser von Zinkstaub und Alkali auf *m*-Nitrobenzolsulfosäure.

Die freie Säure bildet zerfliessliche, in Wasser oder Alkohol leicht lösliche Krystalle. Durch Reduktion mit Zinnchlorür in saurer

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1356; (1882) **15**, 1155; (1883) **16**, 237; Ann. (1882) **215**, 213; vergl. C. Laar, J. pr. Ch. (1879) N. F. **20**, 242; Ber. (1879) **12**, 2176. — [2]) Ibid. (1881) **14**, 1285; (1882) **15**, 1450, 2575; Monatshefte für Chemie (1881) **2**, 221; (1882) **3**, 240. — [3]) Ber. (1881) **14**, 1928. — [4]) Ann. (1880) **202**, 331. — [5]) Ber. (1878) **11**, 762.

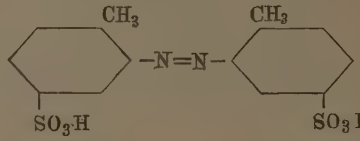
Lösung geht sie in eine Diamidodiphenyldisulfosäure über. Mahrenholtz und Gilbert nehmen freilich an, dass unter diesen Umständen eine Hydrazobenzoldisulfosäure gebildet wird. Jedoch sprechen die Reaktionen der letzteren, namentlich ihr Verhalten gegen salpetrige Säure dafür, dass diese Säure eine Diamidodiphenyldisulfosäure ist, wie ich [1]) bereits an anderer Stelle hervorgehoben habe.

Salze. Das Kalisalz krystallisirt mit und ohne Krystallwasser in rothgelben Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das Natronsalz krystallisirt in citronengelben, leicht löslichen Krystallen mit $3^1/_2$ Mol. H_2O. Das Kalksalz krystallisirt mit $4\,H_2O$ in gelben Tafeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Azotoluolsulfosäuren [2]): $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$.

Sulfosäuren des Azotoluols sind sowohl durch Reduktion von Nitrotoluolsulfosäuren als auch durch Oxydation von Toluidinsulfosäuren erhalten worden.

o-Azotoluol-di-*p*-sulfosäure:



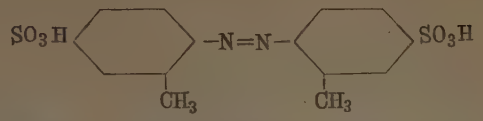
entsteht durch Kochen von *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure (durch Nitriren von in rauchender Schwefelsäure gelöstem Toluol oder Sulfuration von *o*-Nitrotoluol erhalten) mit Zinkstaub und Natronlauge. Sie bildet sich auch durch Oxydation von *o*-Toluidin-*p*-sulfosäure mit Kaliumpermanganat. Die freie Säure krystallisirt mit $7^1/_2$ Mol. H_2O in langen, glänzenden Prismen, die bei 180°, ohne zu verkohlen, schmelzen. Zinnchlorür wandelt sie in eine Tolidinsulfosäure um, welche in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Kalisalz: $C_{14}H_{12}N_2K_2S_2O_6 + 2^1/_2\,H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in schön rothen Prismen. Das mit 4 Mol. H_2O krystallisirende Barytsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

---

[1]) Ann. 207, 314. — [2]) Neale, Ann. (1880) 203, 73; Kornatzki, ibid. (1883) 221, 179.

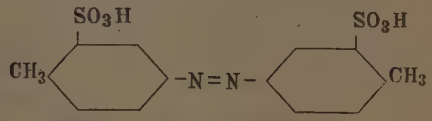
o-Azotoluol-di-*m*-sulfosäure:



wurde durch Oxydation von *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure (aus *o*-Toluidin und Schwefelsäure) dargestellt.

Die freie Säure bildet in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche, rothe, zu Tafeln vereinigte Prismen.

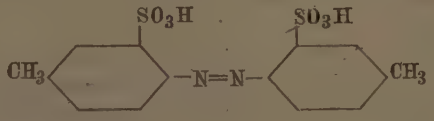
p-Azotoluol-di-*o*-sulfosäure:



bildet sich durch Reduktion der *p*-Nitro-*o*-toluolsulfosäure (aus *p*-Nitrotoluol oder Toluolsulfosäure) oder durch Oxydation der *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure.

Die freie Säure krystallisirt mit $7^1/_2$ Mol. H_2O in braunen Rhomboëdern, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, letzteres bei 145° verlieren und bei 190°, ohne zu schmelzen, verkohlen.

p-Azotoluol-di-*m*-sulfosäure:



entsteht durch Oxydation der *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure (aus *p*-Toluidin und Schwefelsäure) mit Kaliumpermanganat.

Diazosulfosäuren.

m-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3\\[3]N=N\end{cases}>$.

Diese Verbindung wurde von Limpricht und A. Berndsen[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *m*-Amidobenzolsulfosäure dargestellt. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen, röthlich gelben Säulen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. In trockenem Zustande ist sie sehr explosiv. Beim Erwärmen mit Wasser geht sie in *m*-Phenolsulfosäure über. Mit Phenolen und Aminen liefert sie Tropäoline.

[1]) Ann. (1875) **177**, 88.

p-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3\\[4]N=N\end{cases}>$.

Die Para-diazobenzolsulfosäure bildet sich nach Schmitt[1]) beim Behandeln der *p*-Amidobenzolsulfosäure in wässeriger Lösung oder in Gegenwart von Alkohol mit salpetriger Säure. Man stellt sie durch Auflösen gleicher Moleküle sulfanilsauren Natrons und Natriumnitrits in Wasser und Eintragen in überschüssige Salzsäure dar. R. Möhlau[2]) erhielt die Säure auch durch Behandeln von Sulfanilsäure, Salpetersäure und Zinkstaub in der Kälte. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Wasser von 60 bis 70° und wird aus diesen Lösungen durch rasches Abkühlen, am besten mit Eis, in farblosen, kleinen Nadeln erhalten. Die trockene Säure ist sehr explosiv und wird beim Erwärmen, beim Reiben oder durch Schlag unter heftiger Explosion zersetzt. Beim Erwärmen mit Wasser geht sie in *p*-Phenolsulfosäure über. Wird sie mit absolutem Alkohol unter höherem Druck gekocht, so entsteht Benzolsulfosäure. Bringt man die Diazobenzolsulfosäure mit Phenolen oder Aminen zusammen, so entstehen Tropäoline.

Andere Diazosulfosäuren.

In ganz analoger Weise, wie die beiden genannten Diazobenzolsulfosäuren, werden die anderen Diazosulfosäuren aus Amidosulfosäuren erhalten. Sie bilden meistens weisse oder gelbe, in Wasser schwer lösliche Blättchen.

---

[1]) Ann. (1861) 120, 144. — [2]) D. R.-P. Nr. 25 146 (erloschen).

Achtzehntes Kapitel.

Phenole. — Bildungsweisen und Verhalten der Phenole. — Specialbeschreibung der wichtigsten Phenole.

10. Phenole.

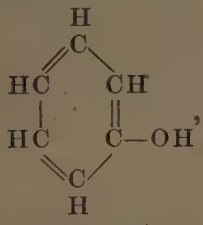
A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Phenole.

Unter Phenolen versteht man diejenigen Hydroxylderivate der aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe Wasserstoffatome des Benzolrestes ersetzt.

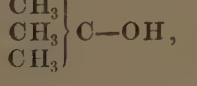
Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen unterscheidet man Monoxy-, Dioxy-, Trioxy-derivate u. s. w.:

$C_6H_5.OH$,	$C_6H_4(OH)_2$,	$C_6H_3(OH)_3$,	$C_{12}H_4(OH)_6$
(Oxybenzol)	(Dioxybenzol)	(Trioxybenzol)	(Hexaoxydiphenyl).

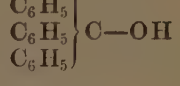
Die Phenole sind den tertiären Alkoholen [1]) insofern zu vergleichen, als die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, welches nicht mit Wasserstoff, sondern nur mit Kohlenstoffatomen vereinigt ist:



(Karbolsäure)



(Tertiärer Butylalkohol)



(Triphenylkarbinol).

Ausserdem liefern sie bei der Oxydation, wie die tertiären Alkohole, weder Aldehyde noch Säuren, noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalte.

---

[1]) Vergl. auch über die Analogie der Phenole und tertiären Alkohole in Betreff der Aetherifikation Menschutkin, Ann. (1879) **197**, 220.

Andererseits zeigen die Phenole bemerkenswerthe Unterschiede von den tertiären Alkoholen. Vor Allem sind die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen sehr leicht durch Metallatome vertretbar. Dieses zeigt sich noch mehr bei den Halogen- und Nitroderivaten der Phenole, welche den Charakter von starken Säuren besitzen und kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zerlegen.

Bildungsweisen.

a. Viele Phenole entstehen bei der Zersetzung organischer Stoffe durch starke Hitze und finden sich daher in reichlicher Menge im Steinkohlentheer. Für das Oxybenzol (Karbolsäure, Phenol) und die Oxytoluole (Kresylsäure, Kresol) ist der Theer der Steinkohlen und Braunkohlen das Ausgangsmaterial.

b. Eine zweite sehr wichtige Entstehungsweise der Phenole ist die aus den aromatischen Sulfosäuren durch Schmelzen mit Kali oder Natron. Dieselbe wurde fast gleichzeitig von Kekulé[1]), Wurtz[2]) und Dusart[3]) entdeckt. Im Grossen wendet man gewöhnlich Natronhydrat an:

$$\underset{\text{(Naphtalinsulfos. Natrium)}}{C_{10}H_7.SO_3Na} + NaOH = Na_2SO_3 + \underset{\text{(Naphtol)}}{C_{10}H_7.OH},$$

$$\underset{\text{(Benzoldisulfos. Natrium)}}{C_6H_4(SO_3Na)_2} + 2NaOH = 2Na_2SO_3 + \underset{\text{(Resorcin)}}{C_6H_4(OH)_2}.$$

c. Wasserstoffatome lassen sich in den aromatischen Körpern nur schwer direkt durch Hydroxylgruppen ersetzen[4]). Ein solcher Ersatz findet jedoch öfters durch Oxydationsmittel statt. Z. B. liefert das anthrachinonmonosulfosaure Natrium beim Schmelzen mit Natronhydrat an der Luft, oder in Gegenwart von Salpeter oder chlorsaurem Kalium Dioxyanthrachinon:

$$C_{14}H_7O_2.SO_3Na + NaOH + O = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_3.$$

Alizarin (Dioxyanthrachinon) wird beim Erhitzen mit Arsensäure in Purpurin (Trioxyanthrachinon) umgewandelt:

$$C_{14}H_6O_2(OH)_2 + O = C_{14}H_5O_2(OH)_3.$$

d. Behandelt man Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, in welchen Wasserstoffatome nur durch Halogenatome vertreten sind, mit Alkalien, so werden sie nicht verändert. Enthalten Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe aber gleichzeitig

---

[1]) Zeitschr. (1867), N. F. 3, 300. — [2]) Ibid. (1867), N. F. 3, 299. — [3]) Ibid. (1867), N. F. 3, 301. — [4]) Nach Friedel und Crafts entstehen Phenole durch Einleiten von Sauerstoff in kochende, mit Aluminiumchlorid versetzte Kohlenwasserstoffe.

noch Nitro-, Sulfo-, Hydroxyl- oder Karboxylgruppen, so sind die Halogenatome meistens leicht beim Behandeln mit Alkalien durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. Zur Erläuterung dieser Reaktionen mögen hier folgende Beispiele angeführt sein:

$$\underset{\text{(Trinitrochlorbenzol)}}{C_6H_2(NO_2)_3Cl} + KOH = KCl + \underset{\text{(Pikrinsäure)}}{C_6H_2(NO_2)_3OH},$$

$$\underset{\text{(Brombenzolsulfos. Natrium)}}{C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3Na\end{cases}} + 2\,NaOH = NaBr + Na_2SO_3 + \underset{\text{(Resorcin)}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}},$$

$$\underset{\text{(Parajodphenol)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]J\end{cases}} + NaOH = NaJ + \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]OH\end{cases}},$$

$$\underset{\text{(Brombenzoësäure)}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\Br\end{cases}} + NaOH = NaBr + \underset{\text{(Oxybenzoësäure)}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}}.$$

e. Ortho-dinitroprodukte und Ortho-nitroamidoderivate gehen beim Kochen mit Kalilauge in Nitrophenole über:

$$\underset{\text{(}o\text{-Dinitrobenzol)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]NO_2\end{cases}} + KOH = KNO_2 + \underset{\text{(}o\text{-Nitrophenol)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]OH\end{cases}},$$

$$\underset{\text{(}o\text{-Nitranilin)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]NH_2\end{cases}} + KOH = NH_3 + \underset{\text{(}o\text{-Nitrophenol)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\[2]OK\end{cases}}.$$

f. Allgemein ist die Bildungsweise der Phenole aus den Amidoderivaten mit Hülfe von Diazoverbindungen:

$$\underset{\text{(Schwefels. Diazobenzol)}}{C_6H_5.N = N.SO_4H} + H_2O = N_2 + H_2SO_4 + \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH}$$

g. Destillirt man Oxysäuren mit Kalk, so entstehen kohlensaurer Kalk und Phenole:

$$\underset{\text{(Salicylsäure)}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}} + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH}.$$

Verhalten der Phenole.

1. Die Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen der Phenole lassen sich leicht durch Metallatome, Alkoholradikale oder Säureradikale ersetzen.

Sämmtliche Phenole lösen sich in wässerigen, kaustischen, einige in kohlensauren Alkalien auf und gehen dabei in salzartige Verbin-

dungen über. Der saure Charakter der Phenole wird durch den Eintritt von Halogenatomen oder Nitrogruppen erhöht. Daher sind Trichlorphenol, Tribromphenol und Pikrinsäure (Trinitrophenol) starke Säuren, welche die kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit zersetzen, während die Alkaliverbindungen nicht substituirter Phenole durch Kohlensäure zerlegbar sind.

Lässt man Diazoverbindungen auf Phenole, die sich in freiem Zustande befinden, einwirken, so wird das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt. Nach dieser Reaktion erhielt Hoffmeister[1]) aus Phenol und salpetersaurem Diazobenzol kleine Mengen Phenyläther:

$$C_6H_5.OH + C_6H_5.N{=}N.NO_3 = HNO_3 + N_2 + C_6H_5.O.C_6H_5.$$

Auf diese Weise sind also Aether mit zwei aromatischen Radikalen darstellbar. Dieselben entstehen auch bei dem Erhitzen der Phenole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chloraluminium oder Chlorzink [V. Merz und W. Weith[2])]. Destillirt man die Phenole mit Bleioxyd oder die Kalkverbindungen der Phenole, so entstehen ebenfalls aromatische Aether, gleichzeitig treten aber die beiden aromatischen Radikale unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff zusammen [Gräbe[3]), Behr und van Dorp[4]), W. Knecht und J. Unzeitig[5]), v. Niederhäusern[6])]:

$$2C_{10}H_7[\alpha]OH + PbO = 2H_2O + Pb + \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O.$$

(α-Naphtol) (α-Dinaphtylenoxyd)

Um gemischte Aether darzustellen, in denen ein Kohlenwasserstoffradikal der aromatischen und eines der Sumpfgasreihe enthalten ist, behandelt man die Phenole in Gegenwart von Alkalien mit den Halogenverbindungen von Alkoholradikalen der Sumpfgasreihe:

$$C_{10}H_7.OH + KOH + C_2H_5Br = KBr + H_2O + C_{10}H_7.O.C_2H_5.$$

(Naphtol) (Aethyl-Naphtyläther)

Ad. Kastropp[7]) zeigte, dass man Phenetol: $C_6H_5.O.C_2H_5$, einfacher so darstellt, dass man ein Gemenge von Phenol und Phosphorsäureanhydrid mit Alkohol erhitzt:

$$C_6H_5.OH + C_2H_5.OH = H_2O + C_6H_5.O.C_2H_5.$$

(Phenol) (Aethylalkohol) (Phenetol)

---

[1]) Ann. (1871) **159**, 194. — [2]) Ber. (1881) **14**, 187; vergl. Gräbe, Ber. (1880) **13**, 1850; Ann. (1881) **209**, 147. — [3]) Ann. (1874) **174**, 190; (1881) **209**, 134, 141; Ber. (1874) **7**, 396. — [4]) Ber. (1874) **7**, 398. — [5]) Ber. (1880) **13**, 1724; vergl. auch Merz und Weith, ibid. (1881) **14**, 195. — [6]) Ber. (1882) **15**, 1119. — [7]) Ber. (1877) **10**, 1685.

Auch liefert Chlorzink nach H. Auer[1]) beim Erhitzen mit Methylalkohol und Phenol Chlormethyl und Phenolmethyläther (Anisol). Dagegen entstehen aus Phenol, Aethylalkohol und Chlorzink Aethylphenol (Siedep. 191 bis 215°) und Aethylphenetol (Siedep. 195 bis 220°).

Ferner erhielt Ad. Liebmann[2]) beim Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink am Rückflusskühler nicht den Isobutyläther des Phenols: $C_6H_5.O.C_4H_9$, sondern das isomere Oxybutylbenzol: $C_6H_4(OH)C_4H_9$. Analog lieferte Amylalkohol und Benzylalkohol die Hydroxylverbindungen des Amylbenzols und Benzylbenzols. Ueber die Bildung von Phenyläthern aus Diazoverbindungen und Alkoholen s. S. 463.

Durch Säurechloride oder Säureanhydride werden die Phenole in die Aether der betreffenden Säuren übergeführt:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{(Benzoylchlorid)}}{C_6H_5.COCl} = HCl + \underset{\substack{\text{(Benzoësäurephenyläther)}\\ \text{(Phenolbenzoat)}}}{C_6H_5.CO.O.C_6H_5}.$$

$$\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{(Essigsäure-anhydrid)}}{(C_2H_3O)_2O} = C_2H_4O_2 + \underset{\substack{\text{(Essigsäurephenyl-äther)}\\ \text{(Phenolacetat)}}}{CH_3.CO.O.C_6H_5}.$$

In einigen Fällen ist es empfehlenswerth, die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium vorzunehmen [Liebermann und Hörmann[3])].

2. C. Reichl[4]) hat die Einwirkung von Glycerin und von anderen mehratomigen Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure auf Phenole studirt und dadurch Farbstoffe erhalten.

Werden z. B. 2 Thle. Glycerin mit 2 Thln. Phenol und 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure längere Zeit bei ca. 120° erwärmt, so färbt sich das Gemenge anfangs gelb, dann gelbroth und endlich dunkelroth. Löst man nach dem Erkalten die dicke Masse in alkalischem Wasser, so wird aus der bräunlichgelben Flüssigkeit mit Salzsäure der Farbstoff gefällt. Derselbe (Phenolglycereïn: $C_9H_{10}O_2$) ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig in Aether; aus seinen Lösungsmitteln konnte er nicht krystallisirt erhalten werden. Er wird durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze schön roth gefärbt, mit Baryt, Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden liefert er Lacke, mit Anilin erhitzt, entsteht aus ihm ein rother Farbstoff, der durch Ammoniak violettroth nüancirt wird. Aehnliche Körper entstehen aus Kresol (violettroth), Thymol (violett), Hydrochinon, Resorcin, Orcin und Pyrogallussäure.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 664. — [2]) Ber. (1881) **14**, 1842; vergl. Näheres bei Isobutylphenol; (1882) **15**, 150, 1992. — [3]) Ber. (1878) **11**, 1619. — [4]) Ber. (1876) **9**, 1429; Dingl. **235**, 232.

3. Bei der Destillation von Phenolen über erhitzten Zinkstaub werden die zugehörigen Kohlenwasserstoffe gewonnen:

Naphtol: $C_{10}H_7.OH + Zn = ZnO + C_{10}H_8$ (Naphtalin).

4. Erhitzt man die Phenole mit Fünffachchlorphosphor oder Fünffachbromphosphor, so wird die Hydroxylgruppe durch Chlor oder Brom ersetzt:

$$\underset{\text{(Diphenol)}}{C_{12}H_8(OH)_2} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + 2HCl + \underset{\text{(Dichlordiphenyl)}}{C_{12}H_8Cl_2}.$$

5. Fünffach-Schwefelphosphor verwandelt die Phenole in Sulfhydrate (Thiophenole):

Phenol: $5C_6H_5.OH + P_2S_5 = P_2O_5 + 5C_6H_5.SH$ (Benzolsulfhydrat).

Aus Dreifach-Schwefelphosphor und Phenolen werden nach Geuther die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet.

6. Lässt man Kohlensäure auf die Alkaliverbindungen der Phenole bei höherer Temperatur einwirken, so entstehen Oxysäuren:

Phenol: $C_6H_5.OH + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2H$ (Salicylsäure).

7. Dieselben Verbindungen werden beim Erhitzen von Vierfachchlorkohlenstoff mit alkalischen Lösungen von Phenolen erhalten:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH} + CCl_4 + 4KOH = 4KCl + 2H_2O + \underset{\text{(Salicylsäure)}}{C_6H_4(OH)CO_2H}.$$

8. Chloroform hingegen erzeugt unter denselben Bedingungen Oxyaldehyde (Reimer):

$C_6H_5.OH + CCl_3H + 3KOH = 3KCl + 2H_2O + C_6H_4(OH)COH.$

Aus Methylenchlorid entsteht in ganz analoger Weise Oxybenzylalkohol [Greene[1])].

9. Diazoverbindungen treten mit alkalischen Lösungen von Phenolen zu den später ausführlich besprochenen Azofarbstoffen zusammen.

10. Benzotrichlorid, Phtalsäureanhydrid etc. geben mit Phenolen in Gegenwart wasserentziehender Mittel Benzeïne, Phtaleïne etc.

11. Mit Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure erzeugen die Phenole, wie alle übrigen aromatischen Substanzen, Substitutionsprodukte, welche nichts Eigenthümliches bieten, und daher hier nicht weiter besprochen sind.

12. Salpetrige Säure verwandelt die Phenole in Nitrosophenole:

$$C_6H_6O + NO_2H = H_2O + C_6H_5NO_2.$$

---

[1]) Compt. rend. (1880) **90**, 40; Ber. (1880) **13**, 435.

13. Mit Nitro- und Nitrosoverbindungen[1]) liefern die Phenole in Gegenwart wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Eisessig) Kondensationsprodukte, welche sich meistens durch schöne Färbungen auszeichnen.

Auf der Kondensation von Nitrosophenolen mit Phenolen beruht auch, dass, wie C. Liebermann[2]) gefunden hat, viele Phenole mit koncentrirter Schwefelsäure, in welcher 5 Proc. salpetrigsaures Kali aufgelöst sind, Farbenreaktionen geben. Phenol geht dadurch in ein braunes, in Alkohol leicht lösliches Pulver über, welches von Alkalien mit rein königsblauer Farbe gelöst wird. Aehnlich verhalten sich Kresol, Orcin, Resorcin und Thymol. Die so entstehenden Substanzen sind Farbstoffe und zwar färben die aus Phenol, Kresol und Resorcin erhaltenen oliven- bis chamoisfarben, der Orcinfarbstoff orange, der Thymolfarbstoff violett.

Aehnliche und vielleicht zum Theil dieselben Farbstoffe entstehen nach R. Hirsch[3]) bei der Einwirkung von Chinonchlorimid: $C_6H_4\begin{cases} N\,Cl \\ | \\ O \end{cases}$, auf Phenol, Orthokresol, Brenzkatechin, Resorcin, Anilin und Naphtylamin, während die Paraverbindungen: *p*-Nitrophenol und Hydrochinon sich mit Chinonchlorimid nicht kondensiren. Dieselben Farbstoffe[4]) sollen ferner gebildet werden, wenn man schwach alkalische, neutrale oder schwach saure Mischungen von Phenolen mit Para-amidokörpern (z. B. *p*-Amidodimethylanilin) oxydirt.

14. Ammoniak und Aminbasen verwandeln die Phenole mehr oder weniger leicht, je nach der Konstitution der letzteren oder der Gegenwart oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln, in primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Mehrwerthige Phenole werden durch Ammoniak leichter als einwerthige in Amine verwandelt. Die Bildung der Amine geht bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Chlorcalcium) weit leichter als bei Abwesenheit derselben von Statten (vergl. S. 280).

---

[1]) A. Baeyer und H. Caro, Ber. (1874) **7**, 966; H. Brunner, Ber. (1882) **15**, 174. — [2]) Ibid. (1874) **7**, 249, 806, 1098; vergl. Ber. **17**, 1879. Siehe Resorcinblau. — [3]) Ber. (1880) **13**, 1909. — [4]) H. Köchlin und O. N. Witt, P. R. Nr. 11 623; eingereicht am 18. März 1881.

B. Specielle Beschreibung der Phenole.

Oxybenzole.

Phenol, Karbolsäure: $C_6H_5.OH$ =

Mol.-Gew. 94.

Geschichte. Das einzige der Theorie nach mögliche Monoxybenzol entdeckte 1834 Runge[1]) im Steinkohlentheer und nannte es Karbolsäure. In reinem Zustande wurde es aber erst 1840 von Laurent[2]) erhalten, analysirt und Phenylhydrat oder Phensäure genannt. Gerhardt[3]) gab ihm den Namen Phenol; es wurde auch als Phenylalkohol beschrieben, um an seine Analogie mit Aethylalkohol zu erinnern. Eine Zeit lang hielt man die Karbolsäure für identisch mit dem aus Buchenholztheer von Reichenbach 1832 erhaltenen Kreosot und bezeichnete sie daher als Steinkohlentheerkreosot.

Vorkommen und Bildung. Das Phenol findet sich in kleiner Menge im Castoreum oder Bibergeil [Wöhler][4]), ferner im Harn von Menschen, Kühen und Pferden [Städeler][5]) und zwar meist als Phenolschwefelsäure. Die Menge des Phenols, welche von einem Menschen, der zur Hälfte Pflanzenkost geniesst, in 24 Stunden ausgeschieden wird, beträgt nach Engel ca. 0,015 g.

Es entsteht, wenn organische Körper einer starken Hitze ausgesetzt werden, z. B. beim Durchleiten von Alkohol, oder Essigsäure in Dampfform durch glühende Röhren (Berthelot), bei der trockenen Destillation der Knochen, Braunkohlen und der Steinkohlen und ist daher auch im Braunkohlentheer und Steinkohlentheer enthalten.

Das Phenol wird ferner bei der Behandlung von Anilinsalzen in warmer, wässeriger Lösung mit salpetriger Säure oder beim Kochen von Diazobenzolsalzen mit Wasser erhalten. Es bildet sich bei der Destillation der drei isomeren Oxybenzoësäuren mit Kalk und beim Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Aetzkali.

P. Degener[6]) hat eine Reihe von Versuchen über die Ausbeute an Phenol beim Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Alkali unter verschiedenen

---

[1]) Pogg. Ann. **31**, 69; **32**, 308; Berzelius' Jahresb. **15**, 417. — [2]) Ann. (1842) **43**, 200. — [3]) Ibid. (1843) **45**, 25. — [4]) Ibid. (1848) **67**, 360. — [5]) Ibid. (1851) **77**, 18. — [6]) J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 394.

Verhältnissen angestellt. Er hat gefunden, dass die intensivste Phenolbildung bei ausschliesslicher Anwendung von Kali stattfindet, und dass die Menge des Phenols proportional der Temperatur und der Quantität jenes Alkalis wächst. Unter sonst gleichen Bedingungen geht die Umsetzung bei Anwendung von Natron in ungemein geringerem Maasse vor sich, steigert sich jedoch auch mit erhöhter Temperatur und mit vermehrtem Natronzusatz. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali und Natron ist die Ausbeute an Phenol allerdings grösser als bei alleinigem Gebrauch von Natron, bleibt aber weit hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück. Die beste Ausbeute (96,23 Proc. der theoretischen) wurde beim Schmelzen von 1 Mol. benzolsulfosaurem Kalium mit 6 Mol. Kali bei 252° erhalten.

Darstellung. Das Phenol wird ausschliesslich aus Braunkohlentheer und aus Steinkohlentheer gewonnen. Die Methode seiner Reindarstellung aus Steinkohlentheer ist bereits S. 63 beschrieben. Aus Braunkohlentheer wird es in ganz ähnlicher Art isolirt. Church empfiehlt, zur Darstellung reinen Phenols 1 Thl. weisse, krystallisirte Karbolsäure in 20 Thln. Wasser aufzulösen, die klare Lösung mit Kochsalz zu sättigen und das abgeschiedene Oel über Aetzkalk zu rektificiren. Nach Alexejeff soll man Phenol mit 5 Proc. Wasser erstarren lassen, die Krystalle (Schmelzp. 37°) absaugen und diese Operation mehrmals wiederholen.

Eigenschaften. Das Phenol bildet lange, farblose, eigenthümlich kampherartig riechende Prismen, welche bei 42° schmelzen und bei 182° sieden. Geringe Mengen von Wasser, Naphtalin, homologen Phenolen drücken seinen Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass z. B. nur wenige Tropfen Wasser genügen, um eine grosse Menge Phenol zu verflüssigen. Es besitzt bei 0° das specifische Gewicht 1,084, bei gewöhnlicher Temperatur: 1,066, bei 50°: 1,0466 und bei 100°: 1,00116. Bei 16 bis 17° ist es in 15 Thln. Wasser löslich [1]) Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind (Alexejeff). Von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Es ist leicht löslich in Olivenöl und Glycerin. Wird das Phenol durch eine glühende Röhre geleitet, so geht es nach Kramers [2]) in Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren über. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht nach Baeyer hauptsächlich Benzol. Die wässerige Lösung des Phenols färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wird ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn [3]) mit Phenol zusammengebracht, so färbt er sich purpurroth. Die Rothfärbung der technischen Karbolsäure soll nach W. Meyke [4]) durch die Aufbewahrung in bleihaltigen Glasgefässen entstehen. Die Gegenwart von Ammoniumnitrit bewirkt Grünfärbung. Nach Ebell [5]) enthält die englische, krystallisirte, rohe Karbolsäure Substanzen,

[1]) Hamberg, Ber. (1871) 4, 751; Adrieenz, ibid. (1873) 6, 442. — [2]) Ann. (1877) 189, 129. — [3]) J. pr. Ch. (1850) 51, 95. — [4]) Ber. (1883) 16, 2513. — [5]) Ber. (1884) 17, Ref. 70; vergl. auch Ber. (1885) 18, Ref. 114.

welche an sich flüchtig und farblos, durch Licht, weniger durch Wärme und Luft, rothe und gelbbraune, unflüchtige Materien liefern. Die rothfärbende Materie geht mit den ersten, die gelbfärbende Verbindung mit den letzten Fraktionen der Karbolsäure über. Beide bleiben beim Krystallisiren der Karbolsäure hauptsächlich in den Mutterlaugen. Salpetersäure verwandelt das Phenol zunächst in zwei isomere Mononitrophenole, und zwar soll nach M. Goldstein[1]) bei niedriger Temperatur mehr Para-nitrophenol, bei höherer mehr Ortho-nitrophenol gebildet werden. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure entstehen Dinitrophenole, schliesslich Trinitrophenol (Pikrinsäure). Durch Chlor und Brom erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte[2]), bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Chlor- oder Bromüberträgern, z. B. Antimonchlorid etc., Tetra- und Pentaderivate. Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugen anfangs Trichlorphenol, dann Tri- und Tetrachlorchinon. Durch Fünffachchlorphosphor oder Fünffachbromphosphor werden aus Phenol Monochlor- und Monobrombenzol neben Phosphorsäureäthern erzeugt. Schwefelsäure liefert mit Phenol bei gewöhnlicher Temperatur fast nur Ortho-phenolsulfosäure, bei höherer Temperatur Para-phenolsulfosäure, welche auch durch Erwärmen der Orthosäure entsteht. Durch Ueberführung in die Kalisalze und Krystallisation derselben, wobei das Parasalz zuerst anschiesst, lassen sich die Säuren trennen.

Wird ein Gemisch von Phenol (100 Thle.), Kalihydrat (60 Thle.) und Wasser (80 bis 90 Thle.) 8 bis 10 Stunden bei 60 bis 70° mit 125 Thln. Kaliumpyrosulfat digerirt, so bildet sich das Kaliumsalz der Phenolschwefelsäure: $C_6H_5.O.SO_3K$, welches dem Reaktionsprodukt durch Auskochen mit 95procentigem Alkohol entzogen werden kann (Ausbeute 25 bis 30 Proc.). Dieselbe Phenolschwefelsäure bildet sich im thierischen Organismus nach dem Genuss von Phenol und wird im Harn ausgeschieden [E. Baumann][3]).

Wird Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt, so werden Rosolsäuren gebildet. Schmelzendes Aetznatron (6 Thle.) verwandelt Phenol (1 Thl.) in Phloroglucin, Brenzkatechin und Resorcin, schmelzendes Aetzkali erzeugt besonders zwei (α- und β-) Diphenole [Barth und Schreder][4]). Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in Phenol auf und gehen in Phenolkalium und Phenolnatrium über. Leitet man Kohlensäure in Phenol, in welchem sich Natrium auflöst, so entsteht salicylsaures Natrium [Kolbe und

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 1943. — [2]) In verdünnten Lösungen entsteht nach Benedikt (Ann. **199**, 127) mit überschüssigem Brom Tribromphenolbrom: $C_6H_2Br_3.OBr$. — [3]) Ber. (1876) **9**, 54, 1389, 1715; (1878) **11**, 1907. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 1332; (1879) **12**, 417.

Lautemann][1]). Als Zwischenprodukt bildet sich vielleicht zunächst eine Verbindung $C_6H_4.Na.ONa$. Salicylsäure entsteht ferner bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium schon bei 100°, am besten bei 180° und noch bis gegen 300°, wo das salicylsaure Natrium Zersetzung erleidet. Aus Phenolkalium entsteht mit Kohlensäure nur bis 150° Salicylsäure, bei höherer Temperatur wird Paraoxybenzoësäure gebildet. Lässt man Vierfachchlorkohlenstoff: CCl_4, auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken, so wird nach Reimer und Tiemann[2]) ein Gemenge von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gebildet, von welchen Säuren nach Hasse[3]) die letztere das Hauptprodukt ausmacht. Bei der Behandlung von Phenol in alkalischer Lösung mit Chloroform[4]) entsteht neben Rosolsäure und Orthoameisensäurephenyläther: $CH(O.C_6H_5)_3$, der mit den Wasserdämpfen flüchtige, bei 196° siedende Salicylaldehyd und der nicht flüchtige, bei 116° schmelzende Para-oxybenzaldehyd. Bei der Einwirkung von Methylenchlorid auf eine alkalische Phenollösung entsteht Saligenin (Ortho-oxybenzylalkohol) und vielleicht Anisalkohol (Para-oxybenzylalkohol). Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaures Kali erzeugen mit Phenolkalium Anisol (Phenolmethyläther). Schwefelsaures Diazobenzol liefert mit Phenol direkt Phenyläther[5]). In alkalischer Lösung entsteht jedoch Oxyazobenzol [Kekulé und Hidegh][6]). Das Phenol wird nach Merz und Weith[7]) in Phenyläther verwandelt, wenn man es mit überschüssigem Chlorzink auf 350 bis 400° erhitzt. Wendet man Phenol und Chlorzinkammoniak an, so entsteht Anilin, mit Chlorzinkanilin wird Diphenylamin gebildet.

Nach Reichl[8]) entsteht bei längerem Erhitzen von 2 Thln. Glycerin, 2 Thln. Phenol und 3 Thln. Schwefelsäure auf 120 bis 130° eine dunkelrothe Masse, welche sich in Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit löst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein Farbstoff nieder, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes Pulver darstellt. Er ist wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, wird durch Alkalien roth gefärbt und giebt mit Baryt-, Bleisalzen und Thonerde Lacke. Erythrophensäure nennt E. Jaquemin[9]) einen blauen, mit Säuren sich roth färbenden Körper, welcher aus Phenol, Anilin und unterchlorigsaurem Natrium entsteht. Phipson bezeichnet als Phenocyamin einen blauen Farbstoff, welcher sich aus Phenol, Ammoniak und dem Sauerstoff der Luft bildet.

Physiologische Wirkung. Das Phenol wirkt stark ätzend auf die Haut. Als Gegenmittel wird Alkohol empfohlen. Eiweisslösung und Leim-

[1]) Ann. (1860) **113**, 125; (1860) **115**, 201; J. pr. Ch. (1874) N. F. **10**, 89. — [2]) Ber. (1876) **9**, 1285. — [3]) Ibid. (1877) **10**, 2186. — [4]) Ibid. (1876) **9**, 824; (1877) **10**, 63, 213; (1882) **15**, 2685. — [5]) Ann. (1871) **159**, 191. — [6]) Ber. (1870) **3**, 233. — [7]) Ber. (1879) **12**, 1925; (1880) **13**, 1298; (1881) **14**, 187; vergl. A. W. Hofmann, Ann. (1850) **74**, 126. — [8]) Ibid. (1876) **9**, 1429. — [9]) Ibid. (1873) **6**, 970.

lösung werden durch Karbolsäure gefällt. Die Karbolsäure wirkt innerlich eingenommen giftig. Hunde werden selbst von einigen Tropfen getödtet, Pflanzen sterben selbst in verdünnten wässerigen Lösungen. Als Gegenmittel gegen Karbolsäurevergiftungen empfahl C. Calvert fettes Oel, Baumöl oder Mandelöl. Nach Th. Husemann ist Zuckerkalk zweckmässiger. Letzterer wird durch Auflösen von 16 Thln. Zucker in 40 Thln. Wasser, Zusatz von 5 Thln. gelöschtem Kalk, dreitägiges Digeriren, Filtriren, Verdampfen des Filtrates und Trocknen bei 100° gewonnen.

Erkennung und Bestimmung.

Nach E. Pollacci[1]) zeigen die Reaktionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . . .	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Färbung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Färbung mit Kaliumdichromat	$^1/_{3000}$

Degener[2]) bestimmt die Karbolsäure durch Titriren mit Bromwasser, dessen Gehalt mit Jodkalium ermittelt ist. Man setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit gelblich gefärbt ist und bestimmt den Ueberschuss des zugesetzten Broms mit Jodkalium oder mit einer Lösung von reinem Phenol.

Handelsprodukt. Gewöhnlich bedient man sich der sogenannten weissen krystallisirten Karbolsäure, welche gegen 30° schmilzt und bei ca. 183 bis 186° siedet.

Anwendung. Die Karbolsäure dient in der Farbentechnik wesentlich zur Darstellung von Pikrinsäure und Korallin. Grössere Mengen von Karbolsäure werden ausserdem auf Salicylsäure verarbeitet. Die Karbolsäure selbst ist sehr stark antiseptisch und findet daher in ausgedehntem Maasse in der neueren Medicin (Lister's Verband), zur Desinfektion, zum Vertreiben von Parasiten[3]), zur Hemmung der Gährung[4]) etc. Verwendung. Die reine Karbolsäure dient in 230 Thln. Wasser gelöst als Gurgelwasser, in 25 Thln. Wasser zum Auspinseln des Schlundes, in 50 Thln. als Karbolsäureregen. In Olivenöl oder Glycerin gelöst (1 : 25 bis 1 : 10) wird sie zum Bestreichen von Wunden und Geschwüren benutzt.

---

[1]) Ber. (1874) **7**, 360; vergl. ibid. (1881) **14**, 2306. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1687; J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 390; vergl. Chem. Ind. (1881) **4**, 162; Ber. (1882) **15**, 2395. — [3]) Ber. (1879) **12**, 2195; Dingl. (1867) **183**, 225. — [4]) Ber. (1872) **5**, 823.

E. Harcke[1]) liess sich ein Patent auf ein Verfahren der Mineralgerbung mit Eisenoxyd- und Thonerdesalzen, Karbolsäure und Kolophonium ertheilen.

Für Desinfektion von Räumen genügt schon die rohe Karbolsäure, welche noch Naphtalin und Homologe enthält. Um die rohe Karbolsäure transportfähiger und für gewisse Zwecke geeigneter und ungefährlicher zu machen, wird sie mit Kalk oder indifferenten Körpern, welche die flüssige Säure aufsaugen, z. B. Tafeln aus geglühtem Gyps (Kubel) oder Sägespähnen, Thonpulver, Mergel, Kreide, Ackererde, Infusorienerde, Cellulose, Korkabfällen, entwässerter Borsäure etc. [J. F. Holtz][2]) vermischt. Ein solches Gemenge führt den Namen Phenolith.

1. Salze und Aether. Das Wasserstoffatom in der Hydroxylgruppe des Phenols ist durch Metalle, durch Alkohol- oder Säureradikale vertretbar. Das Phenol selbst ist nur eine schwache Säure, welche Lackmus nicht röthet und aus einigen ihrer Verbindungen sogar durch Kohlensäure ausgetrieben werden kann. Die Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte des Phenols sind hingegen ziemlich starke Säuren, deren Stärke mit dem Eintritt neuer Chlor- oder Bromatome oder Nitrogruppen wächst. Von den Metallverbindungen und Aethern des Phenols mögen hier folgende erwähnt sein.

Phenolkalium: $C_6H_5.OK$, entsteht beim Auflösen von Kalium in Phenol oder beim Erhitzen des letzteren mit Kali und bildet feine, weisse, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Phenolnatrium: $C_6H_5.ONa$, wird auf analoge Weise wie das Phenolkalium erhalten. Es dient zur Darstellung von Salicylsäure. Mit Kalk und Bleioxyd geht das Phenol Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein.

Phenolmethyläther, Anisol: $C_6H_5.O.CH_3$, wird durch Erhitzen von Phenolkalium mit Jodmethyl, Chlormethyl oder methylschwefelsaurem Kalium auf 120° oder Ueberleiten von Chlormethyl über auf 190 bis 200° erhitztes trockenes Natriumphenolat erhalten und bildet sich auch bei der Destillation von Anissäure oder Methylsalicylsäure mit Baryt oder Kalk [Cahours][3]). Das Anisol ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 152° siedet und bei 15° das specifische Gewicht 0,991 besitzt.

---

[1]) D. R.-P. 19633 vom 7. December 1881 ab. — [2]) D. R.-P. 5193 vom 28. Juni 1878 (erloschen) und Zusatz D. R.-P. 6498 vom 17. August 1878 (erloschen). — [3]) Ann. (1850) **74**, 298; vergl. Ber. (1883) **16**, 2513.

Phenoläthyläther, Phenetol: $C_6H_5.O.C_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phenolkalium oder bei der Destillation von Aethylsalicylsäure mit Kalk [Baly[1]), Cahours[2])]. Nach Kastropp[3]) wird es einfacher dadurch dargestellt, dass man auf ein auf 200° erhitztes Gemisch von gleichen Theilen Phenol und Phosphorsäureanhydrid Alkohol einwirken lässt. Das Phenetol destillirt ab und wird durch einen abwärts gerichteten Kühler verdichtet. Es bildet eine aromatisch riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. — Beim Behandeln mit Chlor, Brom oder Salpetersäure liefert es Para-chlorphenetol, Para-bromphenetol oder Para-nitrophenetol (Schmelzp. 58°).

Phenolamyläther: $C_6H_5.O.C_5H_{11}$, siedet bei 225°.

Phenolphenyläther, Phenyläther: $C_6H_5.O.C_6H_5$, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer und bei der Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf Phenol und krystallisirt in langen, bei 28° schmelzenden Nadeln. Er siedet bei 246°.

Acetylphenol, Essigsäurephenyläther: $C_6H_5.O.(C_2H_3O)$, entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Phenol und bildet eine bei 190° siedende Flüssigkeit.

Diphenylkarbonat, kohlensaurer Phenyläther: $(C_6H_5.O)_2CO$, bildet sich nach D. R.-P. Nr. 24151 durch Einleiten von Phosgen in eine wässerige Lösung von Phenol, wobei der Aether verunreinigt mit wenig Phenol ausfällt. Er wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Wasser ausgelaugt und geschmolzen; nach dem Erkalten wird das überstehende Wasser abgegossen und das Diphenylkarbonat destillirt. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt er in Nadeln, die bei 78° schmelzen. Durch alkoholisches Kali wird er in Phenol und Kohlensäure gespalten.

Benzoylphenol, Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5.O.(C_6H_5.CO)$, wird am leichtesten aus Phenol und Benzoylchlorid dargestellt und krystallisirt in langen, bei 71° schmelzenden Säulen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind.

---

[1]) Ann. (1849) **70**, 269. — [2]) (1850) **74**, 314; (1851) **78**, 225. — [3]) Ber. (1877) **10**, 1685.

Dioxybenzole.

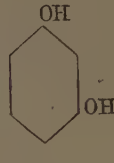
Die drei der Theorie nach möglichen Dioxybenzole sind bekannt. Von diesen gehört das Brenzkatechin der Orthoreihe, das Resorcin der Metareihe an; das Hydrochinon ist *p*-Dioxybenzol.

Brenzkatechin: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[2]OH\end{cases}$. Das Brenzkatechin wurde 1839 von Reinsch[1]) durch trockene Destillation des Katechus zuerst erhalten und dann besonders von Wackenroder[2]) und gleichzeitig von Zwenger[3]) untersucht. Es findet sich in kleiner Menge in einigen Pflanzen und entsteht, wenn man einige Harze (Katechu, Kino) der trockenen Destillation unterwirft oder mit Aetzkali schmilzt. Ausserdem wird es durch Destillation von Protokatechusäure oder Katechusäure, auch durch Schmelzen von *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jodphenol oder *o*-Phenolsulfosäure mit Aetzkali erhalten. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und bildet Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 245° destilliren. Seine wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Bleizuckerlösung wird es ausgefällt. (Methode zur quantitativen Bestimmung nach Degener.)

Der Methyläther[4]) des Brenzkatechins (Guajakol, Kreosot), $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]OH\end{cases}$, entsteht bei der Destillation von Guajakharz und ist im Buchenholztheer enthalten; er siedet bei 200°.

Das Dimethylbrenzkatechin (Veratrol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]O.CH_3\end{cases}$, schmilzt bei 15° und siedet bei 205 bis 206°.

Resorcin: $C_6H_6O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]OH\end{cases}$ =



Das Resorcin wurde 1864 von Hlasiwetz und Barth[5]) beim Schmelzen einiger Harze (*Galbanum*, *Asa fötida*, Ammoniakgummi, *Sagapenum*, Akaroidharz) mit Kalihydrat zuerst dargestellt. Es entsteht auf dieselbe Weise aus dem aus Galbanum durch Destillation darstellbaren Umbelliferon. E. Kopp[6]) erhielt es aus Brasilin durch trockene Destillation. Das Resorcin kann ferner aus verschiedenen Benzolderivaten[7]) gewonnen werden. Es bildet sich beim Schmelzen der drei Brombenzolsulfosäuren, Chlorbenzolsulfosäuren und Benzol-

[1]) Berzelius' Jahresb. **20**, 301. — [2]) Ann. (1841) **37**, 309. — [3]) Ibid. (1841) **37**, 327. — [4]) Vergl. Ber. (1881) **14**, 2005 (Literatur). — [5]) Ann. (1864) **130**, 354; (1866) **138**, 61; (1866) **139**, 77. — [6]) Ber. **6**, 447. — [7]) Körner, Zeitschr. (1866) N. F. **2**, 662; (1868) N. F. **4**, 322; Wurster und Nölting, Ber. (1874) **7**, 905; Barth und Senhofer, ibid. (1875) **8**, 1483.

disulfosäuren, ferner der Chlor-, Brom- und Jodphenole mit Kalihydrat oder Natronhydrat. Die Resorcinbildung findet nach Degener[1]) in der Kalischmelze am ausgiebigsten zwischen 235 bis 270° statt.

Darstellung[2]). Im Grossen wird das Resorcin aus Benzoldisulfosäure bereitet. Man erhitzt 60 kg benzoldisulfosaures Natrium in einem gusseisernen Gefäss mit 150 kg Natronhydrat unter beständigem Umrühren bei 270° während 8 bis 9 Stunden, löst die Schmelze nach dem Erkalten in 500 l Wasser, säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und filtrirt. Man lässt dann eventuell das Glaubersalz auskrystallisiren und behandelt die Mutterlauge nach dem Entfernen der schwefligen Säure in kontinuirlich wirkenden Extraktionsapparaten von Kupfer systematisch mit Aether. Der Aetherverlust beträgt nur 1 Proc. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung bleibt das Resorcin als beinahe farblose Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zum Verjagen von zurückgehaltenem Wasser und Aether wird auf 215° erhitzt und die zurückbleibende Masse, welche circa 92 bis 94 Proc. Resorcin enthält, in den Handel gebracht. An Stelle des Aethers kann auch Amylalkohol angewendet werden. Durch Destillation, wobei zuerst Wasser, dann etwas Phenol, schliesslich das Resorcin übergeht, Destillation mit überhitztem Wasserdampf, oder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol wird es gereinigt. Um es chemisch rein, z. B. für medicinische Zwecke, darzustellen, muss es nochmals einer Destillation, resp. Sublimation oder noch besser einer Krystallisation aus Benzol unterworfen werden. Bei der Sublimation verfährt man nach C. Keller[3]) folgendermaassen: Ein flacher, runder Blechteller von circa 25 cm Durchmesser und mit 1,5 bis 2 cm hohem, senkrechtem Rande wird, mit käuflichem Resorcin gefüllt, auf ein Eisenblech gestellt, welches einige Millimeter hoch mit Sand bedeckt ist. Mittelst eines Reifens von Blech wird ein Stück nicht zu engmaschiger Musselingaze über den Teller gespannt und mit einem zweiten passenden Blechreifen über das Ganze ein aus Filtrirpapier wie ein glattes Filter hergestellter Hut befestigt. Man erhitzt das Sandbad durch einen kräftigen Bunsen'schen Brenner circa ½ Stunde lang, lässt eben so lange erkalten und sammelt dann die Krystallmasse. Diese Operation wiederholt man so lange, als noch erhebliche Mengen Resorcin sublimiren. Man erhält auf diese Weise das Resorcin sehr rein in prächtigen, seideglänzenden Krystallnadeln von sehr schwachem Benzoësäuregeruch.

Eigenschaften. Das Resorcin ist leicht in Wasser [100 Thle. H_2O lösen 86,4 Thle. Resorcin bei 0°, 147 Thle. bei 12,5° und 228,6 Thle. bei 30° nach Calderon][4]), leichter in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich und bildet farblose, rhombische Krystalle, welche bei 118° schmelzen und zu sublimiren beginnen und bei 276,5° sieden. Seine Reaktion gegen Pflanzenfarben ist neutral, sein Geschmack süsslich mit kratzendem Nachgeschmack. An der Luft färbt es sich bald röthlich. Es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Das Resorcin

[1]) J. pr. Ch. (1879) N. F. 20, 319. — [2]) Jahresb. 1878, 1137 und 1184. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 18, 310 (Refer. der Chemikerzeitung). — [4]) Ber. (1877) 10, 902.

färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolett, eine violette Färbung entsteht auch mit Chlorkalk; mit Ammoniak und Luft wird es zuerst rosenroth, dann bräunlich. Von essigsaurem Blei wird es nicht gefällt (Unterschied von Brenzkatechin). Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure und anderen Oxydationsmitteln entwickelt es keinen Chinongeruch (Unterschied von Hydrochinon). Salpetersaures Silber wird von Resorcin bei Gegenwart von Ammoniak leicht reducirt. Resorcin ist nach Perussel phosphorescirend. Brom führt es in Tribromresorcin über. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Resorcin in Sulfosäuren, von denen besonders die Disulfosäure [1]) näher untersucht ist. Salpetersäure führt Resorcin und Resorcinsulfosäuren in Trinitroresorcin (Styphninsäure) über.

Beim Schmelzen von Resorcin mit einem grossen Ueberschusse von Natronhydrat [2]) entstehen beträchtliche Mengen (60 bis 70 Proc.) Phloroglucin neben wenig (2 bis 3 Proc.) Brenzkatechin und Diresorcin (1,5 Proc.). Wird Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis auf ca. 200° erhitzt, so bildet sich Fluoresceïn. Diese Reaktion ist zum Nachweis kleiner Mengen Resorcin sehr geeignet, da eine alkalische Lösung von Fluoresceïn noch in sehr starker Verdünnung eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Phenanthrendisulfosäure liefert nach Eugen Fischer [3]) bei 195 bis 200° das dem Fluoresceïn sehr ähnliche Phenanthrensulfeïnresorcin: $C_{26}H_{16}O_7S_2$, nach Hazura und Julius [4]) entsteht diese Substanz bei dieser Reaktion nicht, sondern Resorcinäther: $C_{12}H_{10}O_3$. Aus Oxalsäure und Resorcin entstehen nach Gukassianz [5]) in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Glycerin, Phosphorsäureanhydrid) zwei Farbstoffe von der Formel $C_{14}H_8O_5$, von denen der eine, hellgelbe, in Alkohol unlösliche, von Kalilauge leicht aufgenommen wird und dabei eine grüne Fluorescenz zeigt, der andere eine in Alkohol lösliche dunkelbraune Masse bildet, die sich in Kalilauge mit brauner Farbe, ohne dabei zu fluoresciren, auflöst. Wird Resorcin mit Chlorcalcium-Anilin auf 260 bis 280° erhitzt, so entsteht das bei 82° schmelzende *m*-Oxydiphenylamin [6]).

Verhalten des Resorcins gegen salpetrige Säure. Wird eine wässerige Lösung von Resorcin (1 Mol.) mit Kaliumnitrit (2 Mol.) und Essigsäure (2 Mol.) bei 0° versetzt [Fitz] [7]), oder wird Resorcin in eine Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in koncentrirter Schwefelsäure eingetragen

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 1479; (1879) **12**, 1267, 2037; Monatshefte für Chemie (1881) **2**, 331. — [2]) L. Barth und J. Schreder, Ber. (1879) **12**, 503. — [3]) Ibid. (1880) **13**, 317. — [4]) Ber. (1884) **17**, Ref. 285. — [5]) Ibid. (1878) **11**, 1184; vergleiche (1881) **14**, 2279, 2558. — [6]) Ber. (1881) **14**, 2345. — [7]) Ibid. (1875) **8**, 631.

[Stenhouse und Groves][1]), oder eine Lösung von Resorcin (10 kg) in Alkohol (90 l), welche mit so viel Natronlauge versetzt ist, als zur Bildung von Mononatriumresorcin erforderlich ist, mit Amylnitrit (10 kg) behandelt[2]), so entsteht Dinitrosoresorcin: $C_6H_2(NO)_2(OH)_2$. Dasselbe ist schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton, leichter in den heissen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Aether und Benzol und bildet, mit 2 Mol. H_2O, gelblichbraune, glänzende Krystallblättchen, welche bei 115° verpuffen. Es ist eine ziemlich starke Säure, welche aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure und aus essigsauren Salzen theilweise die Essigsäure austreibt. Von salpetriger Säure wird es zu dem bei 142° schmelzenden Dinitroresorcin: $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, oxydirt [R. Benedikt und A. v. Hübl][3]). — Wird hingegen Resorcin (4 g) in einer Lösung von Aether (300 ccm) unter Abkühlung mit einer Lösung (40 bis 45 Tropfen) von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure in Salpetersäure (1,25 specif. Gewicht) versetzt, so entsteht neben zwei Mononitroresorcinen: $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, das Diazoresorcin[4]). Letzteres wird wahrscheinlich so gebildet, dass 1 Mol. Dinitrosoresorcin mit 2 Mol. Resorcin unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O zusammentritt.

Handelsprodukt. Das im Handel vorkommende Resorcin ist ziemlich rein. Je besser es ist, desto weniger ist es gefärbt und desto länger hält es sich in diesem Zustande. Es soll den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in Aether ohne Rückstand lösen. Phenol oder anorganische Bestandtheile dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Ausserdem ist eine Wasserbestimmung (durch Trocknen über Schwefelsäure) zu machen. Zuweilen findet man in ihm kleine Mengen von Thioresorcin: $C_6H_4\begin{cases}[1]SH\\[3]SH\end{cases}$ (Schmelzp. 27°, Siedep. 245°), welches von der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascendi* auf Benzoldisulfosäure herrührt.

Das Thioresorcin findet sich in dem zwischen 240 bis 250° siedenden Antheil und wird aus der wässerigen Lösung desselben durch Bleizucker als gelbe Bleiverbindung gefällt. Es besitzt einen charakteristischen, merkaptanartigen Geruch [Nölting][5]).

Zur Bestimmung des Resorcins empfiehlt Degener[6]) folgende titrimetrische Methode. Man lässt zu der mit einer genügenden Menge Jodkalium und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk in geringem Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu und lässt nun rasch unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung dazu laufen. Mit Jodjodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich hierbei ein rosarother bis weisser flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein.

---

[1]) Jahresb. f. Ch. 1877, 575; Ann. (1877) **188**, 353. — [2]) Bindschedler und Busch, D. R.-P. Nr. 14 622 vom 30. December 1880; Ber. (1881) **14**, 1589. — [3]) Monatshefte für Chemie (1881) **2**, 323; Ber. (1881) **14**, 1714. — [4]) Ann. (1872) **162**, 273; Ber. (1871) **4**, 613; (1881) **14**, 530; Monatshefte für Chemie (1880) **1**, 886; vergl. Ber. (1882) **15**, 174, 655. — [5]) Zeitschr. chem. Grossg. **3**, 131. — [6]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **20**, 324.

Anwendung. Die Hauptmenge des technisch dargestellten Resorcins dient zur Bereitung von Fluoresceïn resp. der daraus dargestellten Farbstoffe. Seltener wird es zur Fabrikation von Azofarbstoffen verwendet. In neuerer Zeit hat man auch begonnen, das Resorcin in der Medicin an Stelle des giftigen Phenols oder der Salicylsäure einzuführen. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass nach Brieger[1]) die Giftigkeit der drei Isomeren in der Reihenfolge Brenzkatechin, Hydrochinon, Resorcin abnimmt. Brenzkatechin wirkt ungefähr so stark wie Phenol, es verhindert ebenso wie Hydrochinon in einprocentiger Lösung die Eiweissfäulniss, Resorcin nicht; auf die Alkoholgährung wirken alle drei hemmend.

Aether des Resorcins[2]).

Die Methyl- und Aethyläther des Resorcins werden am einfachsten durch mehrtägiges Erhitzen von Resorcin und Aetzkali mit methyl- resp. äthylschwefelsaurem Kali (oder Jodmethyl, resp. Jodäthyl) bei Gegenwart der betreffenden Alkohole am aufsteigenden Kühler dargestellt. Hierbei entstehen gleichzeitig die Mono- und Diäther, welche durch Ansäuern des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf von dem unveränderten Resorcin getrennt werden. Die beiden Aether gehen mit den Wasserdämpfen über und werden durch Schütteln mit Aether und verdünnter Kalilauge, welche nur den Monoäther löst, geschieden.

Es siedet das Monomethylresorcin bei 244°, das Dimethylresorcin bei 212° und das Diäthylresorcin bei 236°.

Hydrochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]OH\end{cases}$.

Das Hydrochinon wurde zuerst von Pelletier und Caventou in unreinem Zustande erhalten und Brenzchinasäure genannt. Wöhler[3]) stellte es 1844 rein dar und untersuchte es genauer. Es entsteht bei der Reduktion von Chinon, bei der Destillation der Chinasäure und beim Schmelzen von Parajodphenol mit Aetzkali.

Man stellt es nach Nietzki[4]) am leichtesten dar, wenn man in die Chinonlösung, welche bei der Bereitung des Chinons aus Anilin erhalten wird (s. u.), schweflige Säure einleitet und das gebildete Hydrochinon mit Aether ausschüttelt.

Das Hydrochinon ist ziemlich (in 17 Thln. bei 15°) in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol löslich und bildet farblose, bei 169° schmelzende Prismen. Durch Oxydationsmittel wird es in Chinon verwandelt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure geht es in Chinizarin über.

---

[1]) Centr. med. Wiss. 1880, 303. — [2]) Ber. (1877) **10**, 867; (1878) **11**, 1569 Anm.; (1879) **12**, 30; (1881) **14**, 530; (1883) **16**, 151; (1884) **17**, Ref. 284; Monatshefte f. Ch. (1880) **1**, 891. — [3]) Ann. (1843) **45**, 354; (1844) **51**, 150. — [4]) Ber. (1877) **10**, 2005; (1878) **11**, 1103.

Trioxybenzole.

Die drei Trioxybenzole sind bekannt. Dieselben heissen Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

1. Pyrogallussäure, Pyrogallol: $C_6H_3\{[1]OH, [2]OH, [3]OH$.

Die Pyrogallussäure wurde 1786 von Scheele zuerst bei der Destillation von Gallussäure erhalten, aber von ihm und längere Zeit auch von Anderen für reine Gallussäure angesehen; erst Gmelin und Braconnot[1]) zeigten die Verschiedenheit der beiden Substanzen. Letzterer nannte die Verbindung Pyrogallussäure. Pelouze[2]) wies nach, dass die Gallussäure beim Erhitzen auf 210° in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerfällt. Von Liebig[3]), Rösing[4]), Stenhouse[5]), Mulder[6]) u. A. wurde die Substanz näher untersucht.

Bildung. Die Pyrogallussäure entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (auch der Galläpfelgerbsäure) und einiger Substanzen, welche Gallussäure liefern, z. B. Galläpfel, Sumach, Divi-Divi etc., ferner beim Schmelzen des Hämatoxylins [Reim][7]) oder der aus *p*-Chlorphenol erhaltenen Monosulfosäuren[8]) (α- und β-Chlorphenolsulfosäure) mit Aetzkali. Nach einem erloschenen Patente von H. Tauchert (D. R.-P. 23 347) soll beim Erhitzen von Phlobaphen mit Natriumnitrat und Alkali Pyrogallussäure entstehen.

Darstellung. 1. Gallussäure wird mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser in einem Autoklaven etwa eine halbe Stunde auf 200 bis 210° erhitzt. Zwischen den Kessel des Autoklaven und den Deckel wird ein Pappring gelegt, damit die Kohlensäure, welche während der Reaktion gebildet wird, entweichen kann. Die kaum gefärbte Lösung von Pyrogallussäure, welche auf diese Weise entsteht, wird mit Thierkohle gekocht, filtrirt und auf freiem Feuer eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich die Pyrogallussäure als eine kaum gefärbte, krystallinische Masse ab, welche zur vollständigen Reinigung im Vakuum destillirt wird. Die Ausbeute ist fast die theoretische [De Luynes und Esperandieu][9]). 2. Man erhitzt die bei 100° getrocknete Gallussäure[10]) in einer tubulirten Retorte im Oelbade auf 210 bis 220° und

---

[1]) Ann. (1832) **1**, 26. — [2]) Ibid. (1834) **9**, 273; (1834) **10**, 159. — [3]) Ibid. (1834) **10**, 177; (1838) **26**, 165. — [4]) J. pr. Ch. (1857) **71**, 325; (1858) **75**, 183. — [5]) Ann. (1843) **45**, 1. — [6]) Jahresb. 1847 und 1848, 524. — [7]) Ber. (1871) **4**, 332; vergl. ibid. R. Meyer (1879) **12**, 1392. — [8]) Petersen, ibid. (1873) **6**, 375. — [9]) Ann. (1866) **138**, 60. — [10]) Nach Thorpe [Ber. (1881) **14**, 1001] erhitzt man besser ein Gemenge von 10 g trockener Gallussäure mit 30 ccm Glycerin im Sandbade auf 190 bis 200° so lange, als sich noch Kohlensäureblasen entwickeln (Ausbeute die theoretische).

treibt sie unter Einleitung von Kohlensäure über (Ausbeute 30 Proc.). 3. Gallussäure wird in einem emaillirten Autoklaven ohne Druck bei — 1° in das Dibromid verwandelt, welches nach dem Entweichen der Bromwasserstoffsäure eine Stunde mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Brom auf 100° erwärmt wird. Die von einem Ueberschuss von Brom und Bromwasserstoff befreite Masse wird mit unterschwefligsaurem Natron in einem geschlossenen Autoklaven auf 60° erwärmt, dann mit Alkohol behandelt, dekantirt und der Alkohol in einer Kupferretorte abgedampft (Ausbeute 60 bis 70 Proc. Pyrogallol). Der Verlust an Brom beträgt 5 bis 10 Proc.[1]).

Sie bildet weisse, glänzende, bei 131° schmelzende Nadeln[2]) oder Blättchen, welche bei 210° unter theilweiser Zersetzung destilliren. In Wasser ist sie leicht (in $2\frac{1}{2}$ Thln. bei 13°) löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Die reine und trockene Pyrogallussäure wird beim Liegen an der Luft nicht verändert. Ihre wässerige Lösung absorbirt in Gegenwart von Alkali rasch den Sauerstoff der Luft und färbt sich schwarz.

Bei dieser Zersetzung entstehen Kohlensäure, Essigsäure, braune amorphe Säuren, sowie etwas Kohlenoxyd. Letzteres ist bei der Bestimmung von Sauerstoff in einem Gasgemenge mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure [Liebig][3]) zu berücksichtigen. Die Kohlenoxydmenge[4]) kann bei reinem Sauerstoff 3,4 Volumprocente, bei Luft 0,4 bis 2,6 Volumprocente des absorbirten Sauerstoffs betragen. 1 g Pyrogallussäure absorbirt, mit Kalilauge versetzt, etwa 190 ccm Sauerstoff, mit Ammoniak versetzt, 260 ccm Sauerstoff. Am besten absorbirt nach Th. Weyl und Zeitler[5]) eine Lösung von 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge vom specif. Gew. 1,05 oder nach Th. Weyl und A. Goth[6]) eine Lösung von 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge vom specif. Gew. 1,030.

Die Silbersalze, Quecksilbersalze und Goldsalze werden von Pyrogallussäure schnell reducirt. Die Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz einer Lösung von Eisenvitriol, welche etwas Oxydsalz enthält, tief indigblau, durch Eisenchlorid wird sie roth gefärbt. Die Pyrogallussäure ist giftig. Chlor und Brom verwandeln die Pyrogallussäure in Substitutionsprodukte. Jod ist ohne Einwirkung. Salpetersäure oxydirt sie lebhaft zu Kohlensäure und Oxalsäure. Salpetrige Säure bräunt, wenn sie in geringer Menge vorhanden ist, die wässerige Lösung der Pyrogallussäure sofort; die Pyrogallussäure kann daher zum Nachweis von salpetriger Säure dienen.

In ätherischer Lösung wird die Säure durch salpetrige Säure in Nitropyrogallol: $C_6H_2(NO_2)(OH)_3 + H_2O$, verwandelt, aus dem mit Zinn und Salzsäure Amidopyrogallol erhalten werden kann [L. Barth][7]).

---

[1]) Ind. (1881) **4**, 86. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1882. — [3]) Ann. (1851) **77**, 107; Ber. (1881) **14**, 120. — [4]) Ann. (1864) **130**, 248; Jahresb. 1863, 389. — [5]) Ann. (1880) **205**, 255. — [6]) Ber. (1881) **14**, 2666. — [7]) Monatshefte für Chemie (1880) **1**, 882.

Koncentrirte Schwefelsäure führt die Pyrogallussäure in Sulfosäuren über. Acetylchlorid erzeugt Triacetylpyrogallussäure. Wird Pyrogallussäure (1 Mol.) mit Aetzkali (3 Mol.) und äthylschwefelsaurem Kali (3 Mol.) in verschlossenen Gefässen auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Monoäthylpyrogallussäure (Schmelzp. 95°), Diäthylpyrogallussäureäther (Schmelzp. 79°) und Triäthylpyrogallussäureäther (Schmelzp. 39°). Der letztere wird von Natronlauge nicht gelöst [Benedikt[1]), A. W. Hofmann[2]), Weselsky und Benedikt[3])]. Beim Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid entsteht Gallein. Zur Darstellung des letzteren, ferner als Haarfärbemittel, in der Photographie, zu analytischen Zwecken findet die Säure ausgedehnte Anwendung.

Pyrogallussäuredimethyläther: $C_6H_3\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3,\\OH\end{cases}$

wird nach A. W. Hofmann[4]) durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl in einer Lösung von Methylalkohol auf 150 bis 160° erhalten. Der Aether kommt auch im Buchenholztheeröl vor und wird daraus isolirt, wenn man die bei 250 bis 270° siedende Fraktion des Theeröls mit Benzoylchlorid behandelt und von den erhaltenen krystallinischen Produkten das bei 118° schmelzende durch Alkali zerlegt.

Er bildet sich nach G. Magatti[5]), wenn man Dimethylhydrochinon nitrirt und in dem so entstehenden Mononitrodimethylhydrochinon die Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Dieser Versuch liefert einen Aufschluss über die Konstitution der Pyrogallussäure.

Er schmilzt bei 51 bis 52° und siedet bei 253°; beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, am besten mit Kaliumdichromat in Eisessig oder durch Zusatz von Salzsäure zu einer heissen, mit Kaliumdichromat vermischten Lösung des Aethers in Natronlauge entsteht Cedriret[6]) (Cörulignon). Wird ein Gemenge von Pyrogallussäuredimethyläther mit Methylpyrogallussäuredimethyläther oxydirt, so entsteht Eupittonsäure (Pittakal): $C_{25}H_{26}O_9$.

$$2\,C_8H_{10}O_3 + C_9H_{12}O_3 + 3\,O = 3\,H_2O + C_{25}H_{26}O_9.$$

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 125. — [2]) Ibid. (1878) **11**, 797. — [3]) Ibid. (1881) **14**, 1284; Monatshefte für Chemie (1881) **2**, 212. — [4]) Ber. (1878) **11**, 333. — [5]) Ibid. (1881) **14**, 70. — [6]) Berzelius' Jahresb. **15**, 408; Jahresb. 1873, 504; 1874, 540; 1875, 498; 1878, 567; 1879, 530; Ber. (1878) **11**, 333, 797; (1879) **12**, 1371, 2216.

2. Phloroglucin: $C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]OH\\[3]OH\end{cases}$. Das von Hlasiwetz[1]) 1855 entdeckte Phloroglucin entsteht beim Schmelzen von Phloretin: $C_{15}H_{14}O_5$, Quercetin: $C_{27}H_{18}O_{12}$, Gummigutt, Drachenblut etc. mit Kali. Am besten wird es durch Schmelzen von Resorcin mit Natronhydrat[2]) dargestellt. Nach Baeyer[3]) entsteht es, wenn Phloroglucintrikarbonsäureäther, welcher durch Kondensation von Natriummalonsäureäther mit Malonsäureäther gebildet wird, mit Aetzkali geschmolzen wird.

Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen farblosen Krystallen. Das wasserfreie Phloroglucin schmilzt bei 220° und sublimirt bei höherer Temperatur fast unzersetzt. Seine wässerige Lösung besitzt einen süssen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Mit Hydroxylamin[4]) verbindet es sich zu einem Trioxim von der Formel $C_6H_9N_3O_3$.

Das Phloroglucin ist in Gegenwart von Salzsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Holzsubstanz[5]), indem es derselben eine rothviolette Färbung ertheilt. Der Nachweis gelingt zuverlässig bei geschliffenem Holzstoff, dagegen nicht bei Cellulose, nachdem dieselbe in den Cellulosefabriken die übliche Behandlung mit Natronlauge, das Zertheilen der Fasern in dem Holländer und die Chlorbleiche durchgemacht hat. Eine 0,01 procentige Lösung von Phloroglucin ruft mit Fichtenholz nach Befeuchtung mit Salzsäure noch eine ganz deutliche Rothfärbung hervor. Selbst eine Lösung, welche nur 0,001 Proc. Phloroglucin enthält, zeigt noch die Reaktion, wenn man das Fichtenholz 24 Stunden in die Lösung hineinlegt. Die zartesten Keimlinge lassen schon eine Verholzung der Gefässe erkennen. Auch im Kork lässt sich Holzsubstanz in geringer Menge nachweisen.

3. Oxyhydrochinon: $C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]OH\\[4]OH\end{cases}$, entsteht nach Barth und Schreder[6]) durch Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron. Es schmilzt bei 132°.

Oxytoluole, Kresole: $C_7H_8O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$.

Das Kresol wurde zuerst 1851 von Städeler[7]) im Harn gefunden, worin es in Gestalt von Kresylschwefelsäure [E. Baumann[8])] vorkommt. Von Williamson und Fairlie[9]) wurde es in dem über 200° destillirenden Antheil des Steinkohlentheers entdeckt, von Duclos[10]) im Holztheer.

Darstellung der Kresole. Der Steinkohlentheer enthält alle drei Modifikationen des Kresols, aber wesentlich *o*- und *p*-Kresol [Ihle[11]), F. Tiemann und C. Schotten[12])]. Durch Fraktioniren wird das rohe

---

[1]) Ann. (1855) **96**, 118; (1859) **112**, 96; (1861) **119**, 199; (1862) **124**, 358; (1863) **127**, 351; (1865) **134**, 283; (1866) **138**, 190. — [2]) Ber. (1879) **12**, 503. — [3]) Ber. (1885) **18**, 3454. — [4]) A. Baeyer, Ber. (1886) **19**, 159. — [5]) Dingl. (1878) **227**, 394, 584; (1878) **228**, 173. — [6]) Ber. (1883) **16**, 1231. — [7]) Ann. (1851) **77**, 24. — [8]) Ber. (1876) **9**, 1747. — [9]) Ann. (1854) **92**, 319. — [10]) Ibid. (1859) **109**, 135. — [11]) J. pr. Ch. (1876) N. F. **14**, 442. — [12]) Ber. (1878) **11**, 767, 783.

Kresol zunächst von dem Phenol möglichst getrennt. Das Rohprodukt wird dann in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Wasserdampf von etwa vorhandenem Naphtalin befreit und fraktionirt mit Säure gefällt. Auf diese Weise wird zunächst Kresol abgeschieden, während die mehr saure Karbolsäure noch mit Natrium verbunden bleibt und erst zuletzt ausfällt [Müller][1]). Man kann auch umgekehrt den vollständig ausgefällten Phenolen die Karbolsäure durch Ausschütteln mit einer zur vollkommenen Lösung ungenügenden Menge Barytwasser, wobei die Kresole zurückbleiben, entziehen (Ihle). Schliesslich wird das gewonnene Produkt destillirt. Aus diesem Kresol, welches, wie schon oben erwähnt, aus zwei, vielleicht aus allen drei Modifikationen besteht, lässt sich nur die Paraverbindung rein abscheiden, welche mit Benzoylchlorid eine feste, bei 70° schmelzende Benzoylverbindung liefert, während die analogen Verbindungen der beiden Isomeren flüssig, resp. sehr leicht schmelzbar sind, daher flüssig bleiben und von den ausgeschiedenen Krystallen der Paraverbindung durch Filtriren und Abpressen entfernt werden können. Durch Kochen mit Natronlauge ist das Parakresol aus seiner Benzoylverbindung zu regeneriren (Engelhardt und Latschinoff).

Das Para-kresol und das Ortho-kresol können auch leicht (Ausbeute 70 bis 75 Proc.) durch Behandeln der entsprechenden Toluidine mit salpetriger Säure rein erhalten werden. Sie entstehen ferner durch Schmelzen von ortho- resp. para-toluolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat. Das Meta-kresol bildet sich (Ausbeute 34 Proc. nach Tiemann und Schotten) bei der Destillation von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid.

Die Eigenschaften der drei Kresole sind, wie aus der S. 561 gegebenen Tabelle hervorgeht, denen des ihnen homologen Phenols sehr ähnlich. Die Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen sind ebenfalls durch Metalle, durch Alkohol und Säureradikale vertretbar. Werden sie in alkalischer Lösung mit Chloroform behandelt, so entstehen, wie aus Phenol, Oxyaldehyde, und zwar aus *o*-Kresol und *m*-Kresol je zwei, dem Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd entsprechende Verbindungen (Homosalicylaldehyde und Homo-*p*-oxybenzaldehyde), aus *p*-Kresol wird nur der dem Salicylaldehyd entsprechende Körper gebildet, weil das zur Hydroxylgruppe in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatom nicht mit Wasserstoff, sondern mit Methyl verbunden ist. Beim Schmelzen der Kresole mit Kalihydrat entstehen Oxysäuren.

Das rohe Kresol findet ziemlich ausgedehnte Anwendung als Desinfektionsmittel, zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen etc. F. Holbein[2]) empfahl es zum Konserviren von Thieren für Museen. Zu diesem Behuf werden die Thiere, deren Haut zuvor durch einen Schnitt geöffnet ist, mehrere Wochen in eine wässerige Lösung von Kresol (Steinkohlenkreosot) gelegt und dann an der Luft getrocknet. Hierauf können sie aufgestellt resp. zum Versandt verpackt werden. Vorzüglich eignet sich das Verfahren für Vögel, Reptilien und Fische. Weiche Thiere schrumpfen zusammen.

---

[1]) Zeitschr. (1865) N. F. **1**, 271. — [2]) Ber. (1870) **3**, 60.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Siedepunkt des Methyläthers	Schmelzpunkt der Benzoylverbindung	Beim Schmelzen mit Kali wird gebildet	Beim Kochen mit Natronlauge und Chloroform wird gebildet
Phenol . . .	$C_6H_5.OH$	42°	182°	152°	71°	Diphenole etc.	Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd (Siedep. 196°) (Schmelzp. 116°)
o-Kresol . .	$C_6H_4\{[1]CH_3\ [2]OH$	32°	188°	—	fl.	Salicylsäure	*o*-Homosalicylaldehyd und *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmelzp. 17°; Siedep. 209°) (Schmelzp. 115°)
m-Kresol . .	$C_6H_4\{[1]CH_3\ [3]OH$	fl.	201°	191°	38°	*m*-Oxybenzoësäure	*m*-Homosalicylaldehyd und *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmelzp. 54°; Siedep. 223°) (Schmelzp. 110°)
p-Kresol . .	$C_6H_4\{[1]CH_3\ [4]OH$	36°	199°	188°	70°	*p*-Oxybenzoësäure	*p*-Homosalicylaldehyd (Schmelzp. 56°; Siedep. 218°)

Dioxytoluole.

1. Orcin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]OH\\[5]OH\end{cases}$.

Dasselbe wurde zuerst von Robiquet[1]) 1829 aus *Variolaria dealbata* isolirt. Es scheint in einigen Flechtenarten enthalten zu sein und bildet sich, wenn man die aus verschiedenen Flechten darstellbare Orsellinsäure: $C_8H_8O_4$, und mit dieser in Beziehung stehende Säuren und ätherartige Substanzen, wie Lecanorsäure: $C_{16}H_{14}O_7$, Erythrin: $C_{20}H_{22}O_{10}$ etc., destillirt oder mit starken Basen kocht. Von Hlasiwetz und Barth[2]) wurde es beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat erhalten. Nach Henninger und Vogt[3]) kann es künstlich dargestellt werden, wenn man Chlortoluol mit Schwefelsäure behandelt und von den beiden hierbei entstehenden Sulfosäuren diejenige, welche das schwerer lösliche Barytsalz bildet, mit Kalihydrat auf 270 bis 300° erhitzt.

Andere Methoden zur Synthese von Orcin wurden später von Neville und Winther[4]) angegeben (s. u.). Stenhouse und Groves[5]) vermutheten, dass dem Orcin die oben angegebene Konstitution zukommt, weil es in seinen Reaktionen eine auffällige Aehnlichkeit mit Resorcin zeigt. Bewiesen wurde diese Vermuthung durch Tiemann und Streng[6]), welche zeigten, dass der Dimethyläther des Orcins durch Oxydation in Dimethyl-α-resorcylsäure[7]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]O.CH_3\\[5]O.CH_3\end{cases}$, verwandelt wird.

Darstellung: a) Aus Flechten.

Man macerirt eine Roccella- oder Lecanora-art (am besten *Roccella tinctoria* Cap verte) mit Kalkmilch und kocht die erhaltene Flüssigkeit längere Zeit, um die Flechtensäure zu spalten. Hierauf wird Kohlensäure eingeleitet, um den Kalk zu entfernen, filtrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird mit Weingeist

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] **42**, 245; **58**, 320; vergl. Liebig und Will, Ann. (1838) **27**, 147; Dumas, ibid. (1838) **27**, 140; Schunck, ibid. (1842) **41**, 159; (1845) **54**, 269; Stenhouse, ibid. (1848) **68**, 93, 99; De Luynes, ibid. (1863) **128**, 332; (1864) **130**, 31; (1865) **136**, 72; Lamparter, ibid. (1865) **134**, 256. — [2]) Ann. (1865) **134**, 287. — [3]) Ber. (1872) **5**, 326. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2650, 2987; D. R.-P. Nr. 20713 vom 25. Oktober 1881 ab (erloschen). — [5]) Ber. (1880) **13**, 1305. — [6]) Ber. (1881) **14**, 1999. — [7]) Ber. (1880) **13**, 2354.

aufgenommen und das aus den alkoholischen Lösungen erhaltene Orcin aus Benzol oder Aether umkrystallisirt.

b) Synthetische Darstellungsmethoden [1]). 1. Aus *m*-Dinitrotoluol. Das bei 92,4° schmelzende *m*-Dinitrotoluol wird aus dem bei 166° schmelzenden Dinitro-*p*-toluidin durch Ersatz der Amidogruppe mittelst Wasserstoff gewonnen. Zu diesem Zweck wird salpetrige Säure in eine Mischung des Metadinitrotoluidins mit koncentrirter Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt ist, eingeleitet und die entstandene Lösung in heissen Alkohol allmälig eingetragen. Nach Beendigung der Gasentwickelung scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Dinitrotoluol ab, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen und Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden kann. (Ausbeute 60 bis 65 Proc. der Theorie.) Metadinitrotoluol wird durch alkoholisches Schwefelammonium oder auf andere Weise zu Metanitrometatoluidin (Schmelzp. 98°) reducirt, welches durch Wasser ausgefällt wird. Es wird in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt. (Ausbeute 50 Proc. der Theorie.) Man löst das Metanitrometatoluidin in einer warmen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser, kühlt ab, wobei sich Sulfat ausscheidet, und fügt eine Lösung von Kaliumnitrit oder salpetrige Säure zu, bis alles Sulfat gelöst ist. Die Lösung der Diazoverbindung wird nach Zusatz von Wasser erwärmt. Durch Krystallisation des sich abscheidenden Oeles und des ätherischen Auszuges der Flüssigkeit aus Wasser wird das Metanitrometaoxytoluol (Schmelzp. 91°) rein erhalten. (Ausbeute $^2/_3$ der theoretischen.) Das Metanitrometaoxytoluol wird am besten mit Zinn und verdünnter Salzsäure reducirt. Die Flüssigkeit wird nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff zur Trockne verdampft, das rückständige Chlorid des Metaamidometaoxytoluols in Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, gelöst, abgekühlt, mit einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt und erhitzt. Ueberschuss von Kaliumnitrit ist zu vermeiden. Die Lösung enthält das Orcin, welches durch Aether extrahirt wird. Durch mehrmalige Destillation und Krystallisiren aus Benzol oder Chloroform wird es gereinigt. (Ausbeute $^1/_4$ bis $^1/_5$ der theoretischen.)

2. Aus Metabromtoluolmetasulfosäure, oder Metachlortoluolmetasulfosäure. Metabromtoluolmetasulfosäure [2]) und Metachlortoluolmetasulfosäure können aus Orthoamido- oder Paraamido-toluolmetasulfosäure (die Amidogruppe steht in Ortho- oder Parastellung, die Sulfogruppe in Metastellung zu Methyl) erhalten werden. Ein Molekül Ortho- oder Paratoluidin oder ein Gemenge beider wird mit einem Molekül koncentrirter englischer Schwefelsäure auf 180 bis 230° erhitzt. Die erhaltene Toluidinsulfosäure wird bei Gegenwart von Wasser durch Brom beziehungsweise Chlor in Bromamidotoluolsulfosäure beziehungsweise in Chloramidotoluolsulfosäure übergeführt. Man lässt am besten ein Molekül Brom beziehungsweise Chlor auf je ein Molekül Toluidinsulfosäure einwirken. Die wässerige Lösung wird mit oder ohne Base eingedampft und die Bromamidotoluolsulfosäure oder Chloramidotoluolsulfosäure (beziehungsweise deren Salz), wenn erforderlich, durch Krystallisation gereinigt. Aus der freien Säure wird die Amidogruppe durch Umwandlung in Diazoverbindung mittelst salpetriger Säure und darauf folgendes Erhitzen mit Alkohol unter Druck entfernt. Die erhaltene Meta-

[1]) D. R.-P. Nr. 20713 vom 25. Oktober 1881 ab (erloschen); Ber. (1882) 15, 2984. — [2]) Ber. (1880) 13, 1944, 1948.

bromtoluolmetasulfosäure beziehungsweise die Metachlortoluolmetasulfosäure wird alsdann mit kohlensaurem Alkali (Kali oder Natron) zur Bildung des Alkalisalzes eingedampft. Das Alkalisalz dieser Bromtoluolsulfosäure oder Chlortoluolsulfosäure wird mit ungefähr der doppelten Gewichtsmenge festen Natrons oder Kalis oder einer koncentrirten Lösung desselben auf 200 bis 300° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und angesäuert. Aus der Lösung wird das Orcin durch Eindampfen oder Extraktion mit Aether erhalten.

3. Aus Metabrommetatoluidin[1]). Durch unvollständige Nitrirung (d. h. durch eine derart geregelte Einwirkung von Salpetersäure, dass ein Mononitroprodukt sich bildet) und darauf folgende Bromirung oder besser durch anfängliche Bromirung und darauf folgende Nitrirung von Paraacettoluid oder Orthoacettoluid entstehen Bromnitro-para- beziehungsweise orthoacettoluide, welche sich durch Entfernung der Acetyl- und Amidogruppe in dasselbe Bromnitrotoluol überführen lassen. Durch Reduktion dieses Bromnitrotoluols erhält man das Metabrommetatoluidin. Das Metabrommetaoxytoluol wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine abgekühlte Mischung des Bromtoluidins und etwas verdünnter Schwefelsäure oder einer anderen Säure und Kochen der Lösung mit Wasser dargestellt. Das Metabrommetaoxytoluol scheidet sich hierbei theils als krystallisirbares Oel aus, theils bleibt es in Lösung; es kann durch Destillation mit Wasserdämpfen und Extraktion des Destillats mit Aether gereinigt werden. Bei der Alkalischmelze oder beim Erhitzen mit koncentrirter Alkalilauge liefert es wie die Metabromtoluolmetasulfosäure Orcin.

4. Aus Metadibromtoluol. Metadichlortoluol und Metadijodtoluol verhalten sich analog dem Metadibromtoluol. Metadibromtoluol kann aus Metadibrom-ortho- oder -paratoluidin (die Bromatome stehen in Metastellung zu Methyl) durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff dargestellt werden. Das Metadibromtoluol wird zur Erzeugung von Orcin mit koncentrirter Alkalilauge in verschlossener eiserner Röhre auf 280 bis 300° erhitzt und das Produkt wie in Methode 2. und 3. behandelt.

5. Aus Toluolmetadisulfosäure. Toluolmetadisulfosäure kann aus Amidotoluolmetadisulfosäure erhalten werden. Die letztere ist darstellbar aus Ortho- und Paraamidotoluolmetasulfosäure oder einem Gemenge beider. Zu diesem Zwecke wird Ortho- oder Paraamidotoluolmetasulfosäure mit dem zwei- bis vierfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure auf 140 bis 200° erhitzt, bis eine Probe in wenig Wasser sich leicht löst. Anstatt der Toluidinsulfosäure kann auch direkt Ortho- oder Paratoluidin mit einer entsprechend grösseren Quantität rauchender Schwefelsäure erhitzt werden. Die Menge der rauchenden Schwefelsäure und die Erhitzungstemperatur hängt in beiden Fällen von der Stärke der Säure ab. Aus der erhaltenen, in Wasser leicht löslichen Masse wird mit Kalk oder Baryt oder deren Karbonaten die Schwefelsäure und alsdann mit Kohlensäure oder Schwefelsäure der überschüssige Kalk oder Baryt entfernt und die Lösung der Sulfosäure zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand wird mit einer kleinen Menge von starkem Alkohol oder Benzol übergossen und mit salpetriger Säure zur Umwandlung in Diazoverbindung behandelt. Diese wird mit absolutem Alkohol am besten unter Druck erhitzt. Die Lösung wird mit kohlensaurem Alkali verdampft. Das erhaltene Alkalisalz setzt sich durch Schmelzen mit Alkali oder durch Einwirkung von koncentrirter Alkalilauge

[1]) Ber. (1880) 13, 964.

zwischen 280 und 320° in Orcin um, welches aus der sauren Lösung durch Eindampfen oder Extraktion mit Aether gewonnen werden kann.

Das Orcin ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus der koncentrirten wässerigen Lösung in grossen, farblosen, sechsseitigen, dem monoklinen System angehörenden Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. In diesem Zustande schmilzt es bei 58°; das wasserfreie Orcin schmilzt bei 106,5 bis 108° und siedet bei 290°. Die wässerige Lösung des Orcins schmeckt süss und ekelerregend. An feuchter Luft, namentlich im direkten Sonnenlichte, wird es bald roth gefärbt, seine wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violett. Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Orcin entsteht Orceïn [1]), welches den Hauptbestandtheil der aus einigen Flechten dargestellten Farbstoffe [2]) ausmacht, die unter dem Namen Orseille (Paste) und Persio oder Cudbear (Pulver) in den Handel kommen und vor der Entdeckung der Anilinfarben eine grosse Rolle spielten. In naher Beziehung zu demselben steht auch der aus denselben Flechten erhaltene Lackmusfarbstoff.

2. Kresorcin: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]OH\\[4]OH\end{cases}$, bildet sich nach Knecht [3]) und Neville und Winther [4]), wenn man das aus *o*-Nitro-*p*-toluidin (Schmelzp. 77 bis 78°) erhaltene *o*-Amido-*p*-oxytoluol mit salpetriger Säure behandelt. Mit demselben Körper soll nach Neville und Winther das α-Isoorcin identisch sein, welches Hakansson [5]) durch Schmelzen der α-Toluoldisulfosäure [6]) mit Alkali erhielt.

Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Toluol löslich und bildet bei 104 bis 105° schmelzende, monosymmetrische Krystalle. Am besten wird es durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Der Körper zeigt in seinem Verhalten gegen Bleizucker, salpetersaures Silber, Bromwasser und Phtalsäureanhydrid eine grosse Aehnlichkeit mit Resorcin. Es siedet bei 267 bis 270°.

3. Hydrotoluchinon: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]OH\\[5]OH\end{cases}$, entsteht nach Nietzki [7]) bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Toluchinon. Neville und Winther [8]) erhielten es durch Behandeln des *m*-Amido-*o*-oxytoluols [aus Nitro-*o*-toluidin] [9])

---

[1]) Robiquet, Ann. (1835) **15**, 289; Dumas, ibid. (1838) **27**, 145; Kane, ibid. (1841) **39**, 38. — [2]) Vergl. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 137; Bolley, Die chem. Technologie der Spinnfasern. etc. 126. — [3]) Ber. (1882) **15**, 298, 1068; Ann. (1882) **215**, 91; vergl. O. Wallach, Ber. (1882) **15**, 2835. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2981. — [5]) Ber. (1872) **5**, 1087; Senhofer, Ann. (1872) **164**, 131. — [6]) Ber. (1880) **13**, 1170; Chem. Soc. Ref. 1881, 816. — [7]) Ber. (1877) **10**, 834; (1878) **11**, 1278; Riedel, ibid. (1880) **13**, 126. — [8]) Ber. (1882) **15**, 2979. — [9]) Ber. (1880) **13**, 969.

mit salpetriger Säure. Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem in breiten, farblosen Nadeln, welche bei 126° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimiren. Durch Oxydation geht es in Toluchinon über. Erhitzt man gleiche Moleküle Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid mit einem Ueberschuss von koncentrirter Schwefelsäure, so wird Methylchinizarin [1]) gebildet.

Mit Natronlauge giebt es eine prachtvoll blaugrüne Färbung, die sehr schnell in Dunkelbraun übergeht. Aehnlich verhält es sich gegen Chlorkalk. Von Eisenchlorid wird es bräunlichroth gefärbt.

4. Homobrenzkatechin [2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]OH\\[4]OH\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen seines Methyläthers, des sogenannten Kreosols, mit Jodwasserstoffsäure. Es wird auch bei der Destillation des Kalksalzes der α-Homoprotokatechusäure und aus Koniferylalkohol erhalten. Es bildet sich ferner nach Neville und Winther, wenn man das aus m-Nitro-p-oxytoluol erhaltene Reduktionsprodukt mit salpetriger Säure behandelt.

In Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol ist es sehr leicht löslich und bildet einen Syrup, welcher unzersetzt destillirbar ist.

Der Methyläther (Kreosol): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]O.CH_3\\[4]OH\end{cases}$, entsteht bei der trockenen Destillation des Buchenholzes und findet sich daher im Buchenholztheer. Es ist ein farbloses, bei 220° siedendes Oel, welches bei 13° das specif. Gew. 1,0894 besitzt.

Die Reaktionen der vier angeführten Dioxytoluole sind in der Arbeit von Neville und Winther zusammengestellt.

5. Dioxytoluol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]OH\\[6]OH\end{cases}$, bildet sich nach Ullmann [3]) durch Ersatz der Amidogruppe in dem entsprechenden Amidokresol durch die Hydroxylgruppe. Es schmilzt bei 62 bis 63°.

Xylenole [4]): $C_6H_{10}O = C_6H_3(CH_3)_2.OH$.

Die sechs der Theorie nach möglichen Xylenole sind bekannt. Ihre Unterschiede gehen aus folgender Tabelle hervor:

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 2011. — [2]) H. Müller, Jahresb. 1864, 525; Tiemann und Nagai, Ber. (1877) **10**, 210; (1878) **11**, 672; Neville und Winther, Ber. (1882) **15**, 2984; Hlasiwetz, Ann. (1858) **106**, 339. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1963. — [4]) O. Jacobsen, Ber. (1878) **11**, 23, 374, 570, 2052; (1879) **12**, 437; (1880) **13**, 1588; (1881) **14**, 38; (1883) **16**, 193; (1885) **18**, 3463; vergl. Wroblewsky, Zeitschr. (1868) N. F. **4**, 232; Wurtz, ibid. (1868) N. F. **4**, 489; Lako, Jahresb. 1876, 453; Tiemann und Mendelsohn, ibid. 1877, 576; Tiemann, Ber. (1879) **12**, 1338; vergl. auch das ibid. S. 1342 gegebene Literaturverzeichniss; Piccard, (1879) **12**, 579; Oliveri, Ber. (1882) **15**, 1577; A. Töhl, Ber. (1885) **18**, 2562.

Konstitution $CH_3 : CH_3 : OH$	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzpunkt der Tribromverb.
1:2:4-*o*-Xylenol	62°	225°	169°
1:2:3-*o*-Xylenol	75°	218°	—
1:3:4-*m*-Xylenol	26°	211,5°	179°
1:3:2-*m*-Xylenol	74,5°	212°	175°
1:3:5-*m*-Xylenol	68°	219,5°	—
1:4:2-*p*-Xylenol	74,5°	211,5°	175°

Oxytrimethylbenzole[1]: $C_6H_2(CH_3)_3OH$.

Das aus Mesidin darstellbare Oxymesitylen schmilzt bei 69° und siedet bei 219,5°; das aus ψ-Kumidin bereitete Isomere schmilzt bei 73° und siedet bei 232°.

Oxyisobutylbenzol, Isobutylphenol[2]: $C_6H_4\begin{cases}CH_2 \cdot CH(CH_3)_2\\OH\end{cases}$,

entsteht bei der Behandlung von salzsaurem Amidoisobutylbenzol mit Natriumnitrit oder leichter beim Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink.

Darstellung. 5 Thle. Phenol, 4 Thle. Isobutylalkohol und 12 Thle. Chlorzink werden so lange am aufsteigenden Kühler mit starker Flamme erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer 180° zeigt. Unter Abspaltung von Wasser tritt Reaktion ein, welche sich zwischen 180 bis 182° vollzieht, und wobei die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt. Die Operation dauert, unabhängig von der Menge des Materials, fast genau 45 Minuten. Man lässt erkalten, versetzt mit Wasser und Salzsäure und unterwirft die obenauf schwimmende Schicht der Destillation. Zuerst destillirt unverändertes Phenol, dann geht zwischen 220 bis 250° das Oxyisobutylbenzol über, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation wird es rein erhalten. Aus 100 Thln. Phenol entstehen 105 Thle. des fast reinen Oxyisobutylbenzols.

Das Oxyisobutylbenzol schmilzt bei 98° und siedet bei 236 bis 238°. Es ist in Alkalien löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt. Chloracetyl verwandelt es in eine bei 245° siedende Acetylverbindung. Mit Benzoylchlorid entsteht das bei 83° schmelzende und bei 335° siedende Benzoyloxyisobutylbenzol. Der Methyläther des Oxyisobutylbenzols siedet bei 216°, der Aethyläther bei 241 bis 242°. Salpetersäure verwandelt

---

[1]) Ber. (1875) **8**, 59, 250; Ann. (1879) **195**, 268; Ber. (1878) **11**, 29; (1884) **17**, 2976. — [2]) A. Studer, Ber. (1881) **14**, 1474, 2187; A. Liebmann, ibid. (1881) **14**, 1842; (1882) **15**, 150, 1990; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, D. R.-P. Nr. 17 311 vom 10. Juli 1881 (erloschen); Ber. (1882) **15**, 547.

letzteren in eine bei ca. 300° siedende Nitroverbindung. Das Oxyisobutylbenzol ist ziemlich stark antiseptisch und liefert mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe. Salpetersäure führt es in die bei 93° schmelzende Dinitroverbindung über. Erwärmt man das Isobutylphenol mit 2 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so entweicht etwas Isobutylen. Der Hauptsache nach entsteht aber eine Monosulfosäure, deren Barytsalz mit 2 Mol. H_2O krystallisirt.

Oxyisoamylbenzol, Amylphenol: $C_6H_4\begin{cases}C_5H_{11}\\OH\end{cases}$,

wird nach A. Liebmann[1]) beim Erhitzen von Amylalkohol mit Phenol und Chlorzink wie das oben beschriebene Oxyisobutylbenzol erhalten. Durch Natronlauge wird es von den gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoffen (Amylenen) befreit. 300 g Phenol liefern 150 g Amylphenol. Es bildet Krystalle, welche bei 93° schmelzen und bei 248 bis 250° destilliren.

Der Aethyläther siedet bei 259 bis 261° und liefert einen flüssigen, über 300° unter Zersetzung siedenden Nitrokörper.

p-Oxydiphenylmethan, Benzylphenol[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\cdot C_6H_5\\[4]OH\end{cases}$,

bildet sich bei der Einwirkung von Benzylchlorid oder Benzylalkohol auf Phenol in Gegenwart von Chlorzink. Es schmilzt bei 84° und siedet bei 325 bis 330° resp. bei 198 bis 200° unter 10 mm Druck.

Darstellung. 1 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Phenol werden gemischt und mit einer geringen Menge Chlorzink zusammengebracht. Die Reaktion beginnt in der Kälte und ist, während die Masse sich stark erwärmt, nach ca. 40 Minuten beendet. Das Reaktionsprodukt wird, um es von Chlorzink zu befreien, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raume fraktionirt.

Oxyderivate des Triphenylmethans und dessen Homologe.

o-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan[3]): $C_{23}H_{26}N_2O =$

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[2]OH\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Zur Darstellung des Körpers erhitzt man 10 Thle. Salicylaldehyd, 22 bis 25 Thle. Dimethylanilin und 20 Thle. Chlorzink 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade. Sobald die Masse nicht mehr stark nach Salicylaldehyd riecht, wird Wasserdampf durchgeleitet, bis alles überschüssige Dimethylanilin abgetrieben ist. Man giesst hierauf von der Chlorzinklösung ab und krystalli-

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1844; (1882) **15**, 151, 1990; D. R.-P. 17 311 (erloschen). — [2]) Paternò, Ber. (1872) **5**, 288, 435; Liebmann, ibid. (1882) **15**, 152; D. R.-P. 18 977 vom 30. September 1881 (erloschen). — [3]) O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 2522.

sirt die zähe, grünliche Masse aus Alkohol um. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Verbindung ist kaum in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Ligroïn löslich. Leicht wird sie von siedendem Alkohol und Benzol aufgenommen und krystallisirt in farblosen, bei 127 bis 128° schmelzenden Nadeln. Sie ist sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in eine, bei 144° schmelzende Acetylverbindung über, welche aus Alkohol in Blättchen krystallisirt.

Beim Versetzen einer schwach sauren Lösung des Körpers mit Braunstein oder Bleisuperoxyd entsteht ein grüner Farbstoff: Salicylaldehydgrün, welcher auf Zusatz von Kochsalz oder essigsaurem Natron zu der salzsauren oder schwefelsauren Lösung in Flocken abgeschieden werden kann. Er ist in stark verdünnten, alkalischen Lösungen löslich und färbt gelber als Malachitgrün.

p-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan[1]: $C_{23}H_{26}N_2O$ =

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

wird analog wie die vorige Verbindung mit Anwendung von *p*-Oxybenzaldehyd erhalten. Es ist sehr schwer in Wasser und Ligroïn, leicht in Benzol und Toluol löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 163° schmelzenden Krystallen. Die Acetylverbindung schmilzt bei 146°.

Wird die alkoholische Lösung des Körpers mit Chloranil gekocht, so entsteht eine schön violettrothe Farblösung, welche auf Zusatz von Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren intensiv grün wird. Die grüne Lösung zeigt starken Dichroïsmus, im durchfallenden Licht rothviolett, im auffallenden grün und färbt die Faser grün. Oxydirt man mit Braunstein in saurer Lösung, so erhält man eine grüne Lösung, aus der mit Alkalien rothbraune Flocken ausgefällt werden, welche in einem Ueberschuss von Alkali mit rothvioletter Farbe löslich sind.

Dioxytriphenylmethan: $C_{19}H_{16}O_2 = CH\begin{cases}C_6H_5\\ [1]C_6H_4[4]OH,\\ [1]C_6H_4[4]OH\end{cases}$

entsteht bei der Reduktion des Benzaurins mit Zink und Salzsäure [O. Döbner][2]), ausserdem aus Diamidotriphenylmethan mit salpetriger Säure [O. Fischer][3]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich und bildet glänzende, schwach gelb gefärbte, bei 161° schmelzende Nadeln. Von Alkalien wird es ohne Färbung gelöst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen an der Luft und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln geht es leicht in Benzaurin über. Mit Ferricyankalium entsteht ein amorpher, dunkelrother Niederschlag, der in Alkalien vollkommen unlöslich ist.

---

[1]) O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 2523. — [2]) Ber. (1879) **12**, 1462. — [3]) Ann. (1881) **206**, 153.

Tri-para-oxytriphenylmethan, Leukaurin[1]): $C_{19}H_{16}O_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH\\[1]C_6H_4[4]OH\\[1]C_6H_4[4]OH\end{cases}$.

Mol.-Gew. 292; Zusammens. 78,08 Proc. C, 5,48 Proc. H. und 16,44 Proc. O.

Das Leukaurin entsteht bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Aurin und wird am besten aus letzterem mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. Auf Zusatz von Wasser wird es aus der essigsauren Lösung niedergeschlagen. Es ist wenig in Wasser, leicht in Essigsäure und Alkohol löslich und krystallisirt aus Alkohol in grossen, breiten, farblosen, glänzenden Nadeln. Aus Essigsäure wird es in derben, ziemlich harten Prismen erhalten. Es kann auf 130° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, färbt sich jedoch dabei röthlich. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht es in das bei 138 bis 139° schmelzende Triacetylleukaurin: $C_{25}H_{22}O_6 = CH(C_6H_4.O.C_2H_3O)_3$, über, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether ist und in langen, farblosen Säulen krystallisirt. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder rothem Blutlaugensalz geht das Leukaurin in ein rothes Oxydationsprodukt über, welches jedoch kein Aurin ist und wahrscheinlich aus einem Aurinchinon: $C_{19}H_{14}O_4$(?), besteht.

Tetraoxytriphenylmethan: $C_{19}H_{16}O_4 = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\\C_6H_3(OH)_2\\H\end{cases}$,

entsteht nach O. Döbner[2]) bei der Reduktion von Resorcinbenzeïn mit Zinkstaub in alkalischer Lösung oder besser in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure. Zur Isolirung des nach der letzteren Methode dargestellten Körpers wird der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser von Chlorzink befreit, in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf die Substanz in langen, farblosen Nadeln anschiesst.

Das Tetraoxytriphenylmethan ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich und schmilzt bei 171°. Es löst sich in Alkalien zu einer farblosen Lösung, aus der es durch Säuren wieder krystallinisch gefällt wird. Von Oxydationsmitteln wird es leicht wieder in den Farbstoff verwandelt.

---

[1]) Dale und Schorlemmer, Ann. (1873) **166**, 286; (1879) **196**, 78; Zulkowsky, ibid. (1880) **202**, 197; Caro und Gräbe, Ber. (1878) **11**, 1117. — [2]) Ber. (1880) **13**, 610.

Tri-*p*-oxytolyldiphenylmethan, Leukorosolsäure[1]):

$$C_{20}H_{18}O_3 = CH\begin{cases}[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\[4]OH\end{cases}\\[1]C_6H_4\,[4]OH\\[1]C_6H_4\,[4]OH\end{cases}$$

Die Leukorosolsäure wird beim Erwärmen von Rosolsäure in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden ist, erhalten. Sie ist kaum in Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, seideglänzenden Krystallen. Durch Ferricyankalium wird sie in alkalischer Lösung nicht zu Rosolsäure, sondern zu einer sauerstoffreicheren Substanz oxydirt. Essigsäureanhydrid führt sie in Triacetylleukorosolsäure: $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$, über, welche aus Alkohol in langen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Oxyderivate des Diphenyls.

p-Oxydiphenyl[2]): $C_{12}H_9.OH = \begin{matrix}C_6H_4[4]OH\\[1]\\C_6H_5\end{matrix}$.

Es entsteht beim Schmelzen von diphenylmonosulfosaurem Kali mit Aetzkali und beim Behandeln von *p*-Amidodiphenyl mit salpetriger Säure. Von Wasser wird es schwer gelöst, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 164° schmelzen und bei 308° destilliren.

Dioxydiphenyle (Diphenole).

Von den 12 der Theorie nach möglichen Diphenolen sind bisher vier dargestellt worden. Hiervon entstehen die α- und die β-Modifikation beim Schmelzen von Phenol mit Kali[3]) neben Salicylsäure, Oxybenzoësäure und einem Harz, welches bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub in *p*-Diphenylbenzol übergeht. γ-Diphenol[4]) wird gebildet, wenn man Diphenyldisulfosäure mit Aetzkali schmilzt oder Benzidin mit salpetriger Säure behandelt. δ-Diphenol[5]) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylin und beim Schmelzen von *o*-Phenolsulfosäure oder *p*-Phenolsulfosäure mit Kali.

---

[1]) Gräbe und Caro, Ann. (1875) **179**, 184; Ber. (1878) **11**, 1116, 1348. — [2]) Ann. (1874) **174**, 209; (1881) **209**, 348. — [3]) Ann. (1870) **156**, 93; Ber. (1878) **11**, 1332. — [4]) Zeitschr. (1871) N. F. **7**, 261; Ber. (1876) **9**, 130, 272; Jahresber. f. 1866, 461; Ann. (1881) **207**, 334. — [5]) Ibid. (1881) **207**, 357; J. pr. Ch. (1874) N. F. **8**, 44; Ber. (1880) **13**, 2234.

Die vier Isomeren und ihre Acetylverbindungen, soweit letztere bekannt sind, zeigen folgende Unterschiede:

Diphenole	Schmelzpunkt	Krystallform	Schmelzpunkt der Acetylverbindung
α	123°	Nadeln	—
β	190°	Blättchen	—
γ	272°	Blättchen	160°
δ	161°	Nadeln	94°

Hexaoxydiphenyle: $C_{12}H_4(OH)_6$.

Von den Hexaoxydiphenylen sind jetzt drei bekannt. Zwei derselben (β- und γ-) entstehen beim Schmelzen von Ellagsäure mit Kali oder Natron [Barth und Goldschmidt][1]), das hier näher beschriebene α-Derivat wird aus dem Hydrocoerulignon erhalten.

α-Hexaoxydiphenyl[2]): $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_3 \\ | \\ C_6H_2(OH)_3 \end{matrix}$,

wird bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrocoerulignon mit koncentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Blättchen. Mit Barytwasser giebt es einen weissen, sogleich blau werdenden Niederschlag. Wird es über glühenden Zinkstaub geleitet, so entsteht Diphenyl.

Tetramethyl-α-hexaoxydiphenyl: $C_{12}H_4(OH)_2(O.CH_3)_4$, Hydrocoerulignon genannt, bildet sich bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Coerulignon [Liebermann][3]). Es ist wenig in Wasser, besser in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in monoklinen, bei 190° schmelzenden Prismen. Oxydationsmittel verwandeln es in Coerulignon.

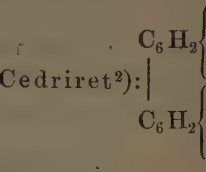
---

[1]) Ber. (1879) **12**, 1244. — [2]) Liebermann, Ann. (1873) **169**, 241. — [3]) Ann. (1873) **169**, 226.

Tetraoxydiphenochinon[1]: $C_{12}H_4(OH)_4O_2$,

wird beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Hexaoxydiphenyl mit alkoholischer Jodlösung erhalten und bildet blaue, in Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln.

Tetramethoxydiphenochinon, Cedriret[2]:



Das Cedriret oder Coerulignon entsteht bei der Oxydation des im Holzessig (aus Buchenholz oder Birkenholz) vorkommenden Pyrogallussäuredimethyläthers. Es bildet dunkelstahlblaue Nadeln, die in Phenol mit rother, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Naphtole.

Die beiden Naphtole, und besonders das β-Naphtol, unterscheiden sich von dem Phenol und dessen Homologen sehr wesentlich dadurch, dass sie besonders leicht ihre Hydroxylgruppen unter Bildung von Wasser gegen andere einwerthige Reste austauschen. Bei einigen Reaktionen sind sie in dieser Beziehung mehr den Alkoholen der Fettkörperreihe, als den Phenolen vergleichbar.

Wird z. B. β-Naphtol mit Ammoniak erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin, bei der Destillation von β-Naphtol mit Salmiak wird salzsaures β-Naphtylamin, mit salzsaurem Anilin wird salzsaures Phenyl-β-naphtylamin gebildet:

$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_3 = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_4Cl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2 . HCl$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + C_6H_5NH_2 . HCl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH . C_6H_5 . HCl.$$

Aus Phenol kann unter denselben Bedingungen weder Anilin noch Diphenylamin erhalten werden.

Lässt man koncentrirte Schwefelsäure auf β-Naphtol einwirken, so bildet sich die der Aethylschwefelsäure vergleichbare Naphtylschwefelsäure:

---

[1]) Liebermann, Ber. (1876) 9, 1887 Anm. — [2]) Reichenbach, Jahresb. von Berzelius 15, 408; A. W. Hofmann, Ber. (1878) 11, 335.

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5.O.SO_3H$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + H_2SO_4 = H_2O + C_{10}H_7[\beta]O.SO_3H.$$

Die Bildung von Phenylschwefelsäure: $C_6H_5O.SO_3H$, konnte bei denselben Bedingungen nicht beobachtet werden.

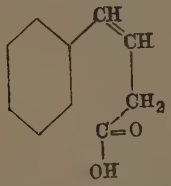
Durch verdünnte Schwefelsäure oder koncentrirte Salzsäure gehen die Naphtole in Naphtyläther über, während Phenol unter denselben Umständen nicht Phenyläther liefert. Koncentrirte Essigsäure bildet mit den Naphtolen bei 200° die entsprechenden Essigäther, während sie das Phenol nicht verändert.

Beide Naphtole werden in der Technik angewendet und zwar das α-Naphtol wesentlich für Nitroderivate, das β-Naphtol für Azofarbstoffe.

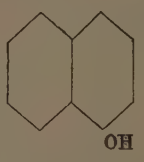
Beide sind im Steinkohlentheer enthalten[1]).

α-Naphtol: $C_{10}H_7.OH = C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = CH \\ [2]CH \quad = CH\end{cases}$.

Das α-Naphtol wurde zuerst von Griess[2]) aus α-Naphtylamin und salpetriger Säure erhalten. Es entsteht ausserdem durch Schmelzen der α-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron[3]) und wird im Grossen so dargestellt (Darstellung s. bei β-Naphtol). Interessant ist die von R. Fittig und H. Erdmann[4]) beobachtete Bildung des α-Naphtols beim Erhitzen der Phenylisokrotonsäure.



(Phenylisokrotonsäure)



(α-Naphtol)

Es ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und bildet glänzende, bei 94° schmelzende, monokline Nadeln. Es siedet bei 278 bis 280°. Bei 4° besitzt es nach H. Schröder[5]) das spec. Gewicht 1,224. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich am Sonnenlichte nach kurzer Zeit grün und zuletzt rothbraun. Chlorkalk liefert mit Lösungen des α-Naphtols

---

[1]) Ann. (1885) **227**, 150. — [2]) Jahresb. f. 1866, 460. — [3]) Eller, Ann. (1869) **152**, 275. — [4]) Ber. (1883) **16**, 43; Ann. (1885) **227**, 242. — [5]) Ber. (1879) **12**, 1613.

eine anfangs tief dunkelviolette Färbung, dann ebenso gefärbte Flocken, welche beim Erwärmen braun, auf Zusatz von Ammoniak aber wieder farblos werden. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine weisse, milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, während sich gleichzeitig violette Flocken von α-Dinaphtol: $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Schmelzpunkt 300°) abscheiden. Beim Erwärmen wird der letztere Körper sofort gebildet. Lässt man 1 Thl. koncentrirte Schwefelsäure und 1 Thl. wasserfreie Oxalsäure während 3 bis 4 Stunden auf 2 Thle. α-Naphtol bei 125 bis 130° einwirken, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_2$, welchen M. Hönig[1]) als Naphtanthrachinon: $C_{10}H_6\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_{10}H_6$, betrachtet. Durch Erhitzen von α-Naphtol mit Acetamid entsteht nach Calm[2]) wesentlich Acet-α-naphtalid.

Camille Köchlin hat das Naphtol zur Konservirung von Albumin empfohlen. Zu diesem Zwecke wird es in seinem gleichen Gewichte Alkohol gelöst, mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt, mit etwas Ammoniak versetzt und 2 Thle. dieser Lösung auf 100 Thle. trockenen Albumins verwendet. Ein Zusatz von mehr Naphtollösung würde das Eiweiss koaguliren, vorzüglich das des Eies, welches viel empfindlicher als Bluteiweiss ist. Salicylsäure verhindert die Zersetzung von Eiweiss nicht.

Salpetrige Säure verwandelt das α-Naphtol in ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol (s. u.). Mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht Dichlornaphtochinon. Koncentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von α-Naphtolsulfosäure, woraus mit Salpetersäure Dinitro-α-naphtol erhalten werden kann. Fünffachchlorphosphor führt es in α-Naphtylphosphat[3]): $(C_{10}H_7[\alpha])_3PO_4$ (Schmelzpunkt 145°), über, welches farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer, in Aether oder Chloroform leicht lösliche Krystalle bildet. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf α-Naphtol wird eine Oxynaphtalinkarbonsäure[4]): $C_{10}H_6(OH)CO_2H$, erhalten, welche bei 186° schmilzt.

Lässt man Jodäthyl auf eine alkoholische, mit Kalihydrat versetzte Lösung von α-Naphtol einwirken, so entsteht der Aethyläther des α-Naphtols[5]): $C_{10}H_7[\alpha]O.C_2H_5$, welcher eine farblose, bei — 5° noch nicht fest werdende Flüssigkeit bildet, deren Siedepunkt bei 270° liegt. Der entsprechende Methyläther[6]): $C_{10}H_7[\alpha]O.CH_3$, entsteht beim Erhitzen von 3 Thln. α-Naphtylamin mit 3 Thln. Methylalkohol und 4 Thln. Chlorzink auf 180 bis 200° und ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, welches bei 265° (258° nach Städel) siedet und bei 15° das specif. Gew. 1,0974 besitzt.

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 996. — [2]) Ibid. (1882) **15**, 615. — [3]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 289. — [4]) Eller, ibid. (1869) **152**, 277; Schäffer, ibid. (1869) **152**, 291. — [5]) Schäffer, ibid. (1869) **152**, 286. — [6]) Hantzsch, Ber. (1880) **13**, 1347; Städel, ibid. (1881) **14**, 899.

Lässt man Acetylchlorid oder Essigsäure (letztere bei 200°) auf α-Naphtol einwirken, so wird das bei 46° schmelzende Acetyl-α-naphtol[1]: $C_{10}H_7[\alpha]O.C_2H_3O$, erhalten. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und wird durch Destillation mit Wasserdampf in α-Naphtol und Essigsäure zersetzt.

Bei der Destillation von 1 Thl. α-Naphtol mit 3 Thln. Bleioxyd entsteht α-Dinaphtylenoxyd[2]: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6[\alpha]\\ |\\ C_{10}H_6[\alpha]\end{matrix}\right\}O$, welches bei 184° schmilzt, in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich ist, von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether hingegen reichlich aufgenommen wird. Die Ausbeute beträgt 7 Proc. Das α-Dinaphtylenoxyd verbindet sich mit 2 Mol. Pikrinsäure zu einer in dunkelrothen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche bei 171° schmilzt. Wird ein Gemenge von α-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd erhitzt, so entsteht das bei 178° schmelzende und über 360° destillirende α-Naphtylenphenylenoxyd[3]: $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_{10}H_6[\alpha]\end{matrix}\right\}O$, welches mit 2 Mol. Pikrinsäure eine bei 165° schmelzende Verbindung eingeht.

Erhitzt man α-Naphtol mit verdünnter Schwefelsäure oder besser leitet man gasförmige Salzsäure in siedendes α-Naphtol ein, so wird der bei 110° schmelzende, unzersetzt flüchtige α-Dinaphtyläther[4]: $(C_{10}H_7[\alpha])_2O$, gebildet. Derselbe ist wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Aether löslich und geht mit 2 Mol. Pikrinsäure eine Verbindung ein, welche bei 115° schmilzt.

Das α-Naphtol wird von Alkalien leicht gelöst und bildet damit krystallinische Phenolate. Aus den Lösungen wird es durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt.

Das technische Produkt ist eine geschmolzene, dann erstarrte, krystallinische Masse; es hat gewöhnlich einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als oben angegeben. Bei der Untersuchung ist auf Aussehen (farblos) und Schmelzpunkt Rücksicht zu nehmen. An der Luft soll es sich nicht bräunen. Das α-Naphtol soll sich in verdünnter Alkalilösung bis auf einen geringen Rückstand lösen.

Anwendung. Es dient selten zu der Herstellung von Azofarben, besonders wird es benutzt für Dinitronaphtol und dessen Sulfosäure. Selten dient das α-Naphtol zu medicinischen Zwecken. Neuerdings wird das isomere β-Naphtol zu diesem Behufe häufiger angewendet. Zur Herstellung einer Naphtolseife[5]) wird folgende Vorschrift empfohlen:

10 kg Kokosöl,
2,5 „ Talg und
7 „ Lauge von 38° B. werden bei 35° verrührt.

---

[1]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 287; Gräbe, ibid. (1881) **209**, 151; Miller, ibid. (1881) **208**, 248. — [2]) Gräbe, Knecht und Unzeitig, ibid. (1881) **209**, 134; Merz und Weith, Ber. (1881) **14**, 195; vergl. ibid. (1882) **15**, 1122. — [3]) Gräbe und v. Arx, Ann. (1881) **209**, 141. — [4]) Ber. (1881) **14**, 199; Ann. (1881) **209**, 149. — [5]) Industrieblätter 1884, 102.

Sobald die Masse verbunden, werden unter Umrühren
3,75 kg Naphtol hinzugefügt. Alsdann wird mit
5 g Pfeffermünzöl,
15 „ Nelkenöl und
10 „ Kassiaöl parfümirt und gut zugedeckt.

β-Naphtol[1]: $C_{10}H_7.OH = C_6H_4\begin{cases}[1]CH = C(OH)\\ \quad\quad\quad\quad\quad |\\ [2]CH = CH\end{cases}$.

Das β-Naphtol bildet sich beim Schmelzen von β-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtylamin.

Darstellung. Man schmilzt in einem eisernen, mit Rührer versehenen Kessel, welcher in einem Luftbade erhitzt wird, 1 Thl. β-naphtalinsulfosaures Natrium mit 2 Thln. Aetznatron und einer zur Auflösung gerade hinreichenden Menge Wasser. Die Temperatur wird allmälig bis auf 300° gesteigert. Der Process wird durch von Zeit zu Zeit gezogene Proben kontrollirt. Nach Beendigung der Reaktion löst man die Schmelze in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und reinigt das abgeschiedene und getrocknete β-Naphtol durch Destillation.

Es ist schwer in heissem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, stark glänzenden, fast geruchlosen Blättern oder rhombischen Tafeln, die bei 123° schmelzen und bei 285 bis 286° unter geringer Zersetzung destilliren. Bei 4° besitzt es das specif. Gewicht 1,217.

Es sublimirt ziemlich leicht und kann auch mit überhitztem Wasserdampf destillirt werden. Im letzteren Falle wird es natürlich wasserhaltig und muss event. vor der Darstellung von Sulfosäuren getrocknet werden.

Lässt man $1^1/_2$ bis 2 Thle. gewöhnliche koncentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung auf β-Naphtol einwirken oder behandelt man 1 Mol. des letzteren in Schwefelkohlenstoff gelöst mit 1 Mol. Sulfurylhydroxychlorid (SO_3HCl), so entsteht β-Naphtylschwefelsäure: $C_{10}H_7[\beta]O.SO_3H$, welche sich beim Erhitzen in β-Naphtol-sulfosäuren umlagert. Wendet man 2 Mol. SO_3HCl an, so entsteht eine mit den beiden β-Naphtoldisulfosäuren isomere Verbindung: $C_{10}H_6(SO_3H)O.SO_3H$. Lässt man koncentrirte Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur auf β-Naphtol einwirken, so wird ein Gemenge von β-Naphtolmonosulfosäuren erhalten. Ein Ueberschuss von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure führt das β-Naphtol bei

[1]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 282; Liebermann und Palm, ibid. (1876) **183**, 268; Armstrong, Ber. (1882) **15**, 200; R. Nietzki, ibid. (1882) **15**, 305.

100 bis 110° in ein Gemenge von zwei β-Naphtoldisulfosäuren über. Beim Erhitzen mit rauchender Säure auf ca. 140 bis 150° werden Trisulfosäuren des β-Naphtols gebildet.

Wird β-Naphtol mit Ammoniak in geschlossenen Gefässen erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin. An Stelle des Ammoniaks kann auch Salmiak, Acetamid, essigsaures Ammoniak oder ein Gemenge von essigsaurem (oder ameisensaurem) Natrium und Salmiak[1]) dienen. Als Nebenprodukte entstehen Acet-β-naphtalid und β-Dinaphtylamin. In analoger Weise wirkt *m*-Phenylendiamin. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes desselben mit β-Naphtol auf ca. 200° während 5 bis 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr entsteht ein Körper[2]) von der Formel $C_6H_4\begin{cases}[1]NH.[\beta]C_{10}H_7\\ [3]NH.[\beta]C_{10}H_7\end{cases}$, welcher aus Alkohol in violett gefärbten, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Taucht man einen Fichtenspan in eine wässerige Lösung von β-Naphtol und dann in Salzsäure, so tritt im Sonnenlichte sowohl als auch im zerstreuten Tageslichte eine ähnliche Farbenreaktion wie bei α-Naphtol ein; nur findet hier die Färbung rascher statt als bei jenem. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Chlorkalk, so wird sie schwach gelb gefärbt und durch einen Ueberschuss von Chlorkalk wieder entfärbt. Fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken aus. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Eisenchlorid, so tritt zuerst eine schwachgrüne Färbung ein, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die auch nach längerem Stehen ihre Farbe nicht ändern. Beim Erhitzen färben sich die Flocken braun. In ätherischer Lösung wird das β-Naphtol zu β-Dinaphtol[3]): $\begin{matrix}C_{10}H_6(OH)\\ |\\ C_{10}H_6(OH)\end{matrix}$, oxydirt, welches in weissen, glänzenden, bei 218° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ein isomerer Körper entsteht nach Rousseau[4]) und Kauffmann[5]) neben einer Reihe anderer Produkte bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Mit Benzaldehyd[6]) und Schwefelsäure liefert β-Naphtol komplicirt zusammengesetzte Kondensationsprodukte.

Salpetrige Säure erzeugt mit β-Naphtol nur ein Nitroso-β-naphtol, während aus dem α-Naphtol zwei isomere Nitroso-α-naphtole entstehen.

Wird β-Naphtol in alkalischer Lösung mit Jodäthyl behandelt, so entsteht der Aethyläther[7]) des β-Naphtols: $C_{10}H_7[\beta]O.C_2H_5$, welcher farb-

[1]) Ber. (1882), **15**, 609. — [2]) Ber. (1881) **14**, 2654. — [3]) Ber. (1874) **7**, 1252; (1882) **15**, 2166. — [4]) Ber. (1882) **15**, 732, 2251; (1883) **16**, 966. — [5]) Ber. (1882) **15**, 804. — [6]) Ber. (1884) **17**, 499. — [7]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 287; vergl. Monit. scientif. 1883, 924.

lose, bei 33° schmelzende Krystalle bildet. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, siedet bei 274 bis 275° und zeichnet sich durch seinen angenehmen, ananasartigen Geruch aus. Der analog zusammengesetzte Methyläther[1]) riecht ebenfalls nach Ananas und krystallisirt in grossen, seideglänzenden, bei 72° schmelzenden Blättern. Acetylchlorid oder Essigsäure (letztere bei 200°) verwandeln das β-Naphtol in das bei 70° schmelzende β-Naphtylacetat[2]): $C_{10}H_7[\beta]O.C_2H_3O$. Lässt man Fünffachchlorphosphor auf β-Naphtol einwirken, so entsteht nach Schäffer das in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht lösliche β-Naphtylphosphat, welches bei 108° schmilzt.

Erhitzt man 1 Thl. β-Naphtol mit 3 Thln. Bleioxyd, so entsteht das bei 161° schmelzende β-Dinaphtylenoxyd[3]): $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6[\beta]\\ |\\ C_{10}H_6[\beta]\end{matrix}\right\}O$. Dasselbe ist sehr wenig in Alkohol, reichlich in Benzol löslich und krystallisirt in Blättern oder breiten Nadeln. Mit 2 Mol. Pikrinsäure liefert es eine bei 135° schmelzende Pikrinsäureverbindung. Das β-Dinaphtylenoxyd entsteht auch wesentlich bei der Destillation von β-Naphtol mit Phenol und Bleioxyd, nur in geringer Menge bildet sich ein bei 296° schmelzendes β-Naphtylenphenylenoxyd. Wird 1 Thl. β-Naphtol mit 15 bis 20 Thln. einer mässig concentrirten Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,40 (Siedepunkt 124°) 7 bis 8 Stunden gekocht, so entsteht der bei 105° schmelzende und bei 360° siedende β-Naphtyläther[4]): $(C_{10}H_7[\beta])_2O$. Derselbe kann auch beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in bis zum Siedepunkt erhitztes β-Naphtol erhalten werden. Er ist wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol löslich. Mit Pikrinsäure liefert er eine in orangegelben Blättchen oder Tafeln krystallisirende Verbindung, welche bei 123° schmilzt.

β-Naphtylschwefelsäure[5]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = C.O.SO_3H\\ [2]CH = CH\end{cases}$ (isomer mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren).

Diese der aus Aethylalkohol und Schwefelsäure entstehenden Aethylschwefelsäure: $C_2H_5.O.SO_3H$, oder der Phenylschwefelsäure: $C_6H_5.O.SO_3H$, vergleichbare Verbindung wird bei der Einwirkung von 1½ bis 2 Thln. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf β-Naphtol in der Kälte erhalten. Sie entsteht auch, wenn man 1 Mol. Sulfurylhydroxychlorid: $SO_2(OH)Cl$, auf 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff gelösten β-Naphtols einwirken lässt. Die freie Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz und ihr Natriumsalz sind jedoch dargestellt und näher untersucht worden. Dieselben bilden farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Blättchen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Bildung von β-Naphtol und Schwefelsäure Zersetzung erleiden. Das Natriumsalz ist in schwach alkalischer Lösung sehr beständig; es wird jedoch um so zersetzlicher, je reiner es ist. Bei der trockenen Destillation liefert es β-Naphtol und schweflige Säure. Beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem

---

[1]) Städel, Ber. (1881) **14**, 899; Marchetti, Jahresb. f. 1879, 543. — [2]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 288; O. Miller, Ber. (1881) **14**, 1602; Gräbe, Ann. (1881) **209**, 150. — [3]) Gräbe, Knecht und Unzeitig, ibid. (1881) **209**, 138; vergl. Ber. (1875) **8**, 166; (1882) **15**, 1189, 2171. — [4]) Gräbe, ibid. (1881) **209**, 147; Ber. (1880) **13**, 1849; Merz, Weith und Juvalta, ibid. (1881) **14**, 199. — [5]) Armstrong, Ber. (1882) **15**, 200; R. Nietzki, ibid. (1882) **15**, 305.

Natrium entsteht Aethyl-β-naphtol, mit β-Naphtol wird β-Dinaphtyläther gebildet.

Mit Diazokörpern liefert die β-Naphtylschwefelsäure in alkalischen Lösungen keine Azoverbindungen.

Das technische β-Naphtol, welches jetzt in sehr grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet wird, bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Masse von strahligem Bruche. Es muss möglichst farblos sein und annähernd den richtigen Schmelzpunkt (etwa 120°) zeigen. An der Luft darf es sich nicht bräunen. In verdünnter Natronlauge oder Kalilauge muss es sich bis auf einen geringen Rückstand zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. Gehalt von Wasser wird durch Erhitzen bis zur Destillation festgestellt.

Das β-Naphtol wird in neuerer Zeit auch zu medicinischen Zwecken verwendet. Es dient als Antisepticum, gegen Krätze etc.; vergl. S. 576.

Dioxynaphtaline.

1. Hydro-α-naphtochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = CH\\ [2]C(OH) = CH\end{cases}$,

entsteht bei der Reduktion von α-Naphtochinon. Es schmilzt bei 176°. Bei der Oxydation geht es in α-Naphtochinon über.

2. Hydro-β-naphtochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(OH)\\ [2]CH \quad = CH\end{cases}$,

bildet sich durch Reduktion von β-Naphtochinon und schmilzt bei 60°.

3. *A*-Dioxynaphtalin[1]): $C_{10}H_6(OH)_2$,

wird beim Schmelzen von Naphtalin-*A*-disulfosäure mit Aetznatron erhalten. Es ist leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 186° schmelzenden Nadeln.

4. *B*-Dioxynaphtalin[2]): $C_{10}H_6(OH)_2$,

entsteht durch Schmelzen von Naphtalin-*B*-disulfosäure mit Aetzkali. Durch Erwärmen mit 2 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade geht es in eine Disulfosäure über.

Das Anthrol: $C_6H_4\begin{Bmatrix}CH\\ |\\ CH\end{Bmatrix}C_6H_3(OH)$, entsteht aus der Anthracensulfosäure erst bei hoher Temperatur; es ist in verdünntem Alkohol und leicht

[1]) Ebert und Merz, Ber. (1876) **9**, 609; Weber, ibid. (1877) **10**, 1233; (1881) **14**, 2206. — [2]) Dusart, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 302; Darmstädter und Wichelhaus, Ann. (1869) **152**, 306; Griess, Ber. (1880) **13**, 1959.

in Aceton löslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es eine bei 198° schmelzende Acetylverbindung. Diazotirte Basen oder deren Sulfosäuren verwandeln es in alkalischer Lösung in Azofarbstoffe, welche den entsprechenden Naphtolfarben sehr ähnlich sind. Wird das Anthrol mit 3 Thln. Acetamid gekocht oder mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak auf 200 bis 250° erhitzt, so geht es in das bei 238° schmelzende Amidoanthracen (Anthramin, Anthracylamin): $C_{14}H_9.NH_2$, über, welches auch durch Reduktion von Amidoanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten werden kann.

Derivate der Phenole.

Halogenderivate.

Die Halogenderivate von Phenolen sind in der Technik wohl noch kaum zur Anwendung gekommen. Da jedoch öfter auf Phenol in der Art geprüft wird, dass man die zu untersuchende Substanz mit Brom behandelt und aus der Bildung von Tribromphenol auf die Anwesenheit von Phenol schliesst, so mögen hier zunächst einige Angaben über die Eigenschaften der wichtigsten Halogenderivate des Phenols Platz finden.

Schmelzpunkte und Siedepunkte von Halogenderivaten des Phenols.

	OH	Chlor			Brom		
		Cl	Schmelzp.	Siedep.	Br	Schmelzp.	Siedep.
Ortho-	1	2	7°	176°	2	fl.	195°
Meta-	1	3	29°	212°	3	33°	236°
Para-	1	4	41°	217°	4	67°	238°
Diderivat	1	2, 4	43°	214°	2, 4	40°	—
Triderivat . . .	1	2, 4, 6	68°	244°	2, 4, 6	92°	—

Dibrom-α-naphtol: $C_{10}H_5Br_2.OH$,

entsteht nach Biedermann[1]) durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von α-Naphtol in Eisessig. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig oder Aether und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 111° schmelzen. Das Dibrom-α-naphtol ist ein sehr reaktionsfähiger Körper[2]), der bisweilen wie ein Oxydationsmittel

[1]) Ber. (1874) 6, 1119. — [2]) Ber. (1883) 16, 571; (1884) 17, Ref. 531. —

wirkt. Diphenylamin verwandelt es z. B. in Diphenylaminblau. Beim Erhitzen von Dibrom-α-naphtol mit 3 Thln. Anilin entsteht β-Naphtochinondianilid, aus p-Toluidin wird die homologe Verbindung gebildet.

Nitrosoderivate.

Die Nitrosoderivate der Phenole bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Phenole. Sie entstehen ferner durch Kochen von Chinonen mit salzsaurem Hydroxylamin. Auf Grund der letzteren Bildungsweise betrachtet man gewöhnlich die Nitrosoverbindungen als Chinonoxime[1]). Im Folgenden sind Formeln gebraucht worden, welche beiden Auffassungen Rechnung tragen.

Aus denjenigen Phenolen, welche die Hydroxylgruppe nur einmal enthalten, werden durch salpetrige Säure nur Mononitrosophenole gebildet. Resorcin und Orcin erzeugen hingegen Dinitrosoderivate[2]). Nitrosophenole können auch durch Kochen von Nitrosoderivaten tertiärer Basen mit Alkalien gewonnen werden; z. B. Nitrosophenol aus Nitrosodimethylanilin neben Dimethylamin.

H. Köhler[3]) liess sich eine allgemeine Darstellungsmethode von Nitrosophenolen, welche auf der Einwirkung von Metallnitriten auf Phenol beruht, patentiren.

Der Inhalt dieses Patentes ist folgender. Bei den bisherigen Darstellungsmethoden der Nitrosophenole durch Natriumnitrit und Essigsäure oder durch Nitrosylsulfat beziehungsweise Nitrosylchlorid veranlasst die frei werdende salpetrige Säure die Bildung bedeutender Mengen harziger Nebenprodukte. Das Auftreten derselben wird verhindert, wenn man Nitrite anwendet, welche durch die Phenole selbst entweder in der Kälte oder beim Erwärmen zerlegt werden unter Bildung von Nitrosophenolsalzen. Anstatt die durch Phenole zersetzbaren Nitrite selbst anzuwenden, ist es vortheilhafter, Gemische von Kalium- oder Natriumnitrit mit löslichen Metallsalzen in äquivalenten Mengen zu verwenden, in deren Lösungen man die leicht zersetzbaren Nitrite als vorhanden annehmen kann. Man kann auf diese Weise auch Lösungen von Metallen benutzen, deren Nitrite für sich nicht existiren. Die bei dieser Reaktion in Betracht kommenden Nitrite sind diejenigen aller Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und der alkalischen Erden. Die angeführte Reaktion findet andererseits Anwendung auf die einwerthigen Phenole, ausgenommen diejenigen, deren Darstellung besetzt ist, auf die zweiwerthigen Phenole, mit Ausnahme des Hydrochinons und auf das Alpha- und Betanaphtol.

---

[1]) Ber. 1884) **17**, 213, 801, 2060, 2581; (1885) **18**, 568, 2224; (1886) **19**, 340. — [2]) Ann. (1880) **203**, 301. — [3]) D. R.-P. 25 469 vom 31. Mai 1883 ab (erloschen); vergl. R. Henriques und M. Ilinsky, Ber. (1885) **18**, 704.

Durch Oxydationsmittel werden die Nitrosoderivate in Nitroverbindungen, durch Reduktionsmittel in Aminbasen verwandelt.

Die Nitrosophenole verbinden sich mit Phenolen in Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure zu Farbstoffen (Liebermann'sche Reaktion), deren Konstitution noch nicht feststeht. Essigsaures Anilin liefert mit Nitrosophenol Oxyazobenzol neben Azophenin: $C_{36}H_{29}N_5O$ (Schmelzp. 224°).

Nitrosophenol: $C_6H_5NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]NO\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\|\\[4]N.OH\end{cases}$,

entsteht nach Baeyer und Caro[1]) beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge neben Dimethylamin, nach Goldschmidt[2]) beim Kochen von salzsaurem Hydroxylamin mit Chinon.

Nach Hugo Köhler[3]) werden 20 Thle. krystallisirter Kupfervitriol in ca. 120 Thln. Wasser gelöst und dazu 10 Thle. Phenol und eine koncentrirte Lösung von 7 Thln. Natriumnitrit gebracht. Das Ganze wird darauf unter häufigem Umrühren auf höchstens 40° erwärmt, bis das Phenol verschwunden ist und eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern keine salpetrige Säure mehr entwickelt. Nach dem Erkalten wird der gebildete Niederschlag von Nitrosophenolkupfer durch Schwefelsäure zerlegt und das Nitrosophenol abfiltrirt.

Es bildet rhombische Krystalle, welche sich bei 125° unter Verkohlung zersetzen. Rothes Blutlaugensalz oxydirt das Nitrosophenol in alkalischer Lösung zu *p*-Nitrophenol. Von Zinn und Salzsäure wird es in *p*-Amidophenol umgewandelt. Wird Nitrosophenol in überschüssigem Phenol gelöst und dann mit koncentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, welche durch Kali blau wird.

Nitrosoresorcin: $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\NO\end{cases}$ oder $C_6H_3\begin{cases}OH\\O\\|\\N.OH\end{cases}$.

Diese Verbindung entsteht nach einem Patente von Bindschedler und Busch[4]) bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin.

Darstellung. Man löst 10 kg Resorcin in 90 Litern Alkohol, versetzt mit so viel Natronlauge, als zur Bildung von Mononatriumresorcin nöthig ist und fügt 10 kg Amylnitrit hinzu. Die sich abscheidende Nitrosonatriumverbindung wird abfiltrirt und event. durch Schwefelsäure zersetzt.

Das Nitrosoresorcin ist sehr leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Wasser, Chloroform oder Aether, nicht in Benzol oder Schwefelkohlenstoff löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es mit 1 Mol. H_2O in goldgelben Nadeln, die sich bei 112° bräunen

[1]) Ber. (1874) **7**, 963. — [2]) Ber. (1874) **17**, 213. — [3]) D. R.-P. Nr. 25469 vom 31. Mai 1883 ab (erloschen). — [4]) D. R.-P. Nr. 14622 vom 30. December 1880; Ber. (1881) **14**, 1589; vergl. Fèvre, Compt. rend. **96**, 790; Ber. (1883) **16**, 1101; J. F. Walker, Ber. (1884) **17**, 401.

und bei ca. 148°, ohne zu schmelzen, völlig schwarz werden. Mit Zinnchlorür entsteht Amidoresorcin, mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung Dinitroresorcin. Mit Phenolen oder Aminen kondensirt es sich in Gegenwart von Kondensationsmitteln zu gefärbten Körpern.

Nitroso-α-naphtole [Naphtochinonoxime[1])].

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol wird ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol erhalten, wovon das letztere das Hauptprodukt bildet. Das α-Nitroso-α-naphtol entsteht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit α-Naphtochinon, das β-Nitroso-α-naphtol auf dieselbe Weise aus β-Naphtochinon.

Darstellung. Eine Lösung von 1 Thl. käuflichem α-Naphtol und 1 Thl. Chlorzink in 6 Thln. Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit einer wässerigen Lösung von 0,5 Thln. Natriumnitrit versetzt, 2 bis 3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des β-Nitroso-α-naphtols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien α-Nitroso-α-naphtols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach. Das Filtrat enthält neben α-Nitroso-α-naphtol das unzersetzte α-Naphtol. Auf Zusatz von 3 bis 4 Vol. Wasser fällt sofort nur das erstere aus und wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, aus welcher das α-Naphtol später auskrystallisirt. Der Rückstand, welcher die beiden Isomeren enthält, wird mit alkoholischem Kali behandelt und nach einigem Schütteln abfiltrirt. Das Kalisalz des β-Nitroso-α-naphtols bleibt zurück, wird mit Alkohol ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei das β-Nitroso-α-naphtol sich abscheidet. Die alkoholische Lösung wird mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser zersetzt und liefert auf Zusatz von Salzsäure das α-Nitroso-α-naphtol. Aus 100 g Naphtol entstehen 50 g β- und 40 g α-Nitroso-α-naphtol.

α-Nitroso-α-naphtol:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = CH\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad|\\ [2]C(NO) = CH\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO\text{———}CH\\ \quad\quad\quad\quad\quad\

und bildet Nadeln, die bei 190° Zersetzung erleiden. Mit den Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

β-Nitroso-α-naphtol:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NO)\\ [2]CH \quad = CH\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}[1]CO - C = NOH\\ [2]CH = CH\end{cases},$$

ist fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, bei 152° schmelzenden, gelben Nadeln. Es ist leicht in Holzgeist, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Aether löslich. In koncentrirter Schwefelsäure ist es mit intensiv rother Farbe löslich. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure auf 150° geht es in dieselbe, bei 78° schmelzende Verbindung $C_{10}H_6N_2O$ über, welche auf dieselbe Weise aus Nitroso-β-naphtol erhalten wird.

Beide Nitrosonaphtole gehen bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium in Nitro-α-naphtole über. Salpetersäure verwandelt sie in das gleiche Dinitro-α-naphtol und dann in Phtalsäure. Bei der Reduktion werden sie in Amido-α-naphtole verwandelt.

Nitroso-β-naphtol[1]):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH \quad = CH\\ [2]C(NO) = C.OH\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}[1]CH \quad = CH\\ [2]C(N.OH) - C = O\end{cases}.$$

Das β-Naphtol liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure nur ein Nitroso-β-naphtol.

Darstellung. Zu einer kochenden Lösung von 20 Thln. β-Naphtol und 15 Thln. Chlorzink in 120 Thln. Spiritus wird eine koncentrirte, wässerige Lösung von 10 Thln. Natriumnitrit gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth und scheidet nach kürzerem Kochen das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols ab. Dasselbe wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Anrühren mit ca. 200 Thln. Wasser mit einer Lösung von 20 Thln. Aetznatron kurze Zeit digerirt, bis sich Alles in das grüne, krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Man lässt erkalten, filtrirt das Natriumsalz ab, wäscht es mit wenig Wasser aus und zersetzt es in der Kälte mit nicht zu verdünnter Salzsäure. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast reines Nitrosonaphtol, welches durch Lösen in Soda und Ausfällen mit

[1]) Fuchs, Ber. (1875) 8, 1026; Stenhouse und Groves, Ann. (1877) 189, 145; H. Köhler, D. R.-P. 25469 vom 31. Mai 1883 (erloschen); Ber. (1883) 16, 3080; R. Henriques und M. Ilinski, Ber. (1885) 17, 704.

Schwefelsäure weiter gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt 110 bis 115 Proc. des angewandten β-Naphtols (A. Henriques und M. Ilinski).

Es ist wenig in Wasser, leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Eisessig und heissem Alkohol (in 42 Thln. bei 13°) löslich und krystallisirt in dünnen Blättchen oder kurzen, dicken, orangebraunen Prismen, die bei 109,5° schmelzen. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitro-β-naphtol. Durch Schwefelammonium entsteht Amido-β-naphtol.

Das reine Nitroso-β-naphtol ist mit den Wasserdämpfen leicht und vollständig flüchtig. In unreinem Zustande verharzt es jedoch zum grössten Theil beim Kochen mit Wasser.

Das Kalisalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen grünen, metallglänzenden Blättchen. Das Natronsalz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

Die Nitrosonaphtole lösen sich in einfach kohlensauren Alkalien leicht auf. Leitet man in eine solche Lösung Kohlensäure, so scheidet sich das betreffende Nitrosonaphtol quantitativ aus. Beim Erhitzen tritt wieder Lösung ein. Das α-Nitroso-β-naphtol[1]) und das β-Nitroso-α-naphtol liefern in alkoholischer Lösung mit Kobaltchlorür kobalthaltige, chlorfreie Verbindungen, welche gegen koncentrirte Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel beständig sind und das Kobalt erst bei der Digestion mit Schwefelammonium abgeben. α-Nitroso-α-naphtol giebt eine derartige Verbindung nicht. Der mit α-Nitroso-β-naphtol erhaltene Körper hat die Zusammensetzung $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$. Mit Nickelsalz entsteht eine Verbindung von der Formel $[C_{10}H_6O(NO)]_2Ni$, welche durch Salzsäure zersetzt wird. Auf dieses verschiedene Verhalten haben Ilinski und G. v. Knorre[2]) eine Trennungsmethode von Nickel und Kobalt begründet.

Nitroderivate.

Eine Anzahl von Nitrophenolen findet als Farbstoffe Verwendung und ist daher im 2. Bande dieses Buches genau beschrieben. Hierzu gehören Pikrinsäure (Trinitrophenol), Dinitrokresol und Dinitro-α-naphtol.

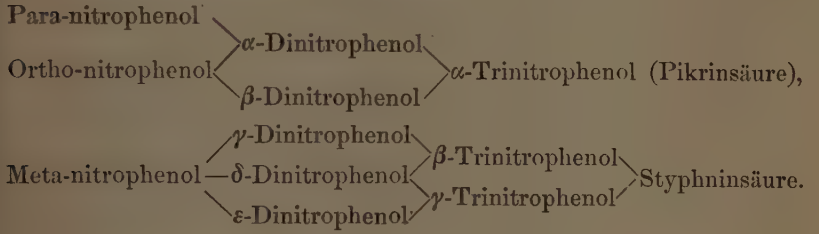
---

[1]) Ber. (1884) 17, 2592. — [2]) Ber. (1885) 18, 699.

Nitroderivate des Phenols[1]).

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol bildet sich ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Ortho- und Para-mononitrophenol. Das letztere soll sich nach Goldstein um so reichlicher bilden, je niedriger die Temperatur ist, während bei höherer Temperatur reichlich *o*-Nitrophenol entsteht. Die dritte (Meta-)Modifikation des Nitrophenols entsteht beim Kochen der Diazoverbindung des Meta-nitranilins mit Wasser.

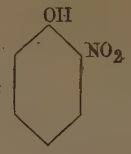
Beim Behandeln mit Salpetersäure liefern:



Die folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der hier erwähnten Nitrophenole und die Schmelzpunkte und Siedepunkte ihrer Methyläther (Anisole).

		Konstitution				Schmelzpunkt	Anisole	
		OH	NO_2	NO_2	NO_2		Schmelzp.	Siedep.
Mononitrophenole	Ortho- . . .	1	2	—	—	45°	9°	276°
	Meta- . . .	1	3	—	—	96°	38°	258°
	Para- . . .	1	4	—	—	114°	51°	260°
Dinitrophenole	α-	1	2	4	—	114°	88°	—
	β-	1	2	6	—	64°	118°	—
	γ-	1	3	6	—	104°	96°	über 360°
	δ-	1	3	4	—	134°	70°	—
	ε-	1	3	2	—	144°	118°	—
Trinitrophenole	α-	1	2	4	6	125°	65°	—
	β-	1	3	4	6	96°	—	—
	γ-	1	3	2	6	118°	—	—

[1]) Fritzsche, Ann. (1859) **110**, 150; Bantlin, Ber. (1874) **7**, 179; (1878) **11**, 2099; Henriques, Ann. **215**, 321; Ber. (1883) **16**, 235; Laurent, Ann. (1842) **43**, 213; Hübner und Schneider, ibid. (1873) **167**, 92.

o-Nitrophenol: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}OH\ NO_2$ = 

Das *o*-Nitrophenol entsteht neben der isomeren Paramodifikation bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol und wird von derselben durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Bei dieser Operation bleibt das nicht flüchtige *p*-Nitrophenol zurück, während das *o*-Nitrophenol mit dem Wasserdampf übergeht. Letzteres bildet sich auch durch Kochen von *o*-Dinitrobenzol, *o*-Bromnitrobenzol oder *o*-Chlornitrobenzol mit verdünnten Alkalien.

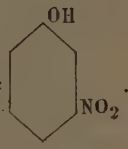
Darstellung. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an den beiden Nitrophenolen ist eine Salpetersäure von bestimmter Koncentration und das Einhalten gewisser Temperaturgrenzen, sowie gute Mischung von Phenol und Salpetersäure erforderlich. Es empfiehlt sich eine Säure nicht unter 15° B. und nicht über 25° B. anzuwenden und mit der Temperatur nicht über 45° zu gehen, da sonst der grösste Theil des Phenols verharzt. a. Nach Schmitt und Cook[1]) verfährt man in folgender Weise. 1 Thl. krystallisirtes Phenol wird unter Umrühren in ein durch Wasser abgekühltes Gemenge von 2 Thln. Salpetersäure von 1,34 specif. Gew. und 4 Thln. Wasser nach und nach eingetragen. Dabei scheidet sich ein schwarzes Oel ab, welches zuerst mit Wasser gewaschen und dann mit Wasserdampf so lange destillirt wird, als das Destillat noch eine gelbe Farbe und der Rückstand einen Geruch besitzt. Das *o*-Nitrophenol geht als ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel über, während das *p*-Nitrophenol neben schwarzen Harzen zurückbleibt. Letzteren wird es durch Auskochen mit viel Wasser entzogen. Körner erhielt nach diesem Verfahren von dem Phenol 30 Proc. *o*-Nitrophenol und 32 Proc. *p*-Nitrophenol. b. Eine gute Ausbeute an *o*-Nitrophenol erhält man beim Eintragen einer Mischung von 2 Thln. Phenol und 1 Thl. Wasser bei ca. 22° in 6 Thle. Salpetersäure von 22° B. = 1,18 specif. Gew. (enthält bei 15° 29 Proc. HNO_3). Die weitere Verarbeitung geschieht, wie oben angegeben wurde. c. Eine andere Vorschrift empfiehlt, 1 Thl. Phenol in eine Salpetersäure von ca. 18° B. einzutragen, welche aus 2 Thln. roher Salpetersäure bereitet ist, und die Temperatur gegen 20° zu halten.

Eigenschaften. Das *o*-Nitrophenol ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, von eigenthümlichem, penetrantem Geruch, welche bei 45° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 214°. Sein specif. Gew. ist nach Schröder[2]) 1,443 bis 1,451. Es bildet gut krystallisirende Salze, welche meistens

[1]) Vergl. Kekulé, Lehrbuch 3, 40; der jetzt *p*-Nitrophenol genannte Körper wird in der citirten Stelle als Orthonitrophenol, das *o*-Nitrophenol als Nitrophenol bezeichnet. — [2]) Ber. (1879) **12**, 563.

eine scharlachrothe Farbe besitzen. Der Methyläther (*o*-Nitroanisol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]NO_2\end{cases}$, welcher durch Nitriren von Anisol neben der Paraverbindung oder durch Erhitzen von *o*-Nitrophenolkalium mit Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali erhalten werden kann, schmilzt bei 9° und siedet bei 276°. Der Aethyläther (*o*-Nitrophenetol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\[2]NO_2\end{cases}$, destillirt bei 268°.

m-Nitrophenol: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]NO_2\end{cases}$ =



Dieser Körper wurde von Bantlin durch Kochen von schwefelsaurem *m*-Diazonitrobenzol mit Wasser erhalten. Man wendet bei der Darstellung eine verdünnte, stark saure Lösung an und extrahirt nach beendigter Reaktion die vorher abgekühlte Flüssigkeit mit Aether. Das *m*-Nitrophenol geht in die ätherische Lösung und krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers in dicken, gelben, bei 96° schmelzenden Krystallen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser leichter, in Alkohol oder Aether leicht löslich. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Die Salze besitzen eine gelbe bis orangerothe Farbe. Der Methyläther (*m*-Nitroanisol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[3]NO_2\end{cases}$, siedet bei 258° und krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 38° schmelzenden Nadeln. Der Aethyläther (*m*-Nitrophenetol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\[3]NO_2\end{cases}$, schmilzt bei 34° und siedet bei 264°.

p-Nitrophenol: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]NO_2\end{cases}$ =

Das *p*-Nitrophenol wird, wie bereits oben angegeben wurde, neben *o*-Nitrophenol bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol erhalten. Es entsteht auch, in ganz analoger Weise wie die isomere Orthomodifikation, beim Kochen von *p*-Nitrochlorbenzol oder *p*-Nitrobrombenzol oder auch von *p*-Nitranilin mit Natronlauge.

Die Darstellung ist bereits oben bei dem *o*-Nitrophenol beschrieben worden. Um es aus dem schwarzen Rückstande zu extrahiren, welcher nach dem Abblasen des *o*-Nitrophenols bleibt, kocht man diesen Rückstand wiederholt mit Wasser aus, filtrirt und lässt das *p*-Nitrophenol auskrystallisiren. Die Mutterlaugen werden eingedampft und liefern neue Mengen der Verbindung. Salkowski kocht das rohe *p*-Nitrophenol mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit lauwarm geworden ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt so lange Sodalösung hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt das saure Natronsalz des *p*-Nitrophenols aus.

Es ist ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in langen, fast farblosen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Unter Wasser schmilzt es bereits bei 48°. Es siedet fast unzersetzt. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig (Unterschied von *o*-Nitrophenol). Die Salze sind gelb gefärbt. Das neutrale Natronsalz ist in Natronlauge unlöslich. Der Methyläther (*p*-Nitroanisol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[4]NO_2\end{cases}$, schmilzt bei 51° und siedet bei 260°, der Aethyläther (*p*-Nitrophenetol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\[4]NO\end{cases}$, schmilzt bei 58° und destillirt bei 283°.

Dinitrophenole.

Es ist bereits oben in der Tabelle auf S. 587 angegeben worden, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Nitrophenol nur ein Dinitrophenol, nämlich das bei 114° schmelzende *α*-Dinitrophenol gebildet wird, ferner dass auf dieselbe Weise aus *o*-Nitrophenol dasselbe *α*-Dinitrophenol und das isomere *β*-Dinitrophenol (Schmelzp. 64°) entstehen und endlich, dass aus *m*-Nitrophenol drei neue Dinitrophenole gebildet werden. Von den letzteren schmilzt das *γ*-Dinitrophenol bei 104°, das *δ*-Dinitrophenol bei 134° und *ε*-Dinitrophenol bei 144°.

Für unsere Zwecke genügt es, die Darstellung und Eigenschaften des *α*-Dinitrophenols kennen zu lernen, bezüglich seiner Isomeren wird auf die S. 587 angegebene Literatur verwiesen.

α-Dinitrophenol: $C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]NO_2\\[4]NO_2\end{cases}$.

Für die Darstellung empfiehlt Körner[1]) folgende Vorschrift. Man übergiesst *p*-Nitrophenol mit dem gleichen Gewicht einer 50procentigen Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, bis Reaktion eintritt. Die Masse

[1]) Kekulé, Lehrbuch 3, 42.

verflüssigt sich unter Entwickelung rother Dämpfe und erstarrt darauf zu einer blassgelben Krystallmasse, welche man mit kaltem Wasser auswäscht und mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in goldgelben Nadeln ab; es wird durch Salzsäure bei Siedehitze zersetzt.

Das α-Dinitrophenol ist in 197 Thln. Wasser von 18° und in 21 Thln. siedendem Wasser löslich. Aus Wasser krystallisirt es in schwach gelblichen, rechtwinkeligen Tafeln, welche bei 114° schmelzen. In heissem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von kaltem Alkohol wird es kaum gelöst.

Durch heisse Salpetersäure wird es in Pikrinsäure umgewandelt. Schwefelammonium reducirt es zu Nitroamidophenol, durch Zinn und Salzsäure wird es zu Diamidophenol verwandelt.

Eine wässerige Lösung von Cyankalium verwandelt es in Metapurpursäure.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Das Natriumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.Na + H_2O$, und das Kaliumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.K + H_2O$, krystallisiren in gelben Nadeln.

α-Dinitroanisol: $C_6H_3\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]NO_2\\[4]NO_2\end{cases}$, entsteht durch Nitriren von Anisol mit Salpeterschwefelsäure und krystallisirt in langen, hellgelben, flachen Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

Nitroverbindungen des Resorcins.

Es sind zwei Mononitroresorcine[1]) bekannt, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 85° schmilzt. Der Schmelzpunkt des nicht flüchtigen liegt bei 115°. Von den bisher dargestellten beiden Dinitroresorcinen[2]) schmilzt das eine bei 142°, das andere bei 214,5°.

Trinitroresorcin, Styphninsäure: $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$,

wurde 1808 von Chevreul[3]) zuerst in unreinem Zustande erhalten, später 1846 von Erdmann[4]) und fast gleichzeitig von Böttger und Will[5]) rein dargestellt und näher untersucht. Letztere bezeichneten sie als Styphninsäure (στυφνός, adstringirend). Sie entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin, Diacetylresorcin (Ausbeute 70 Proc.) oder am besten auf Resorcindisulfosäure (Ausbeute 90 bis 95 Proc.) oder Dinitrosoresorcin und ausserdem auf viele Gummiharze und Pflanzenextrakte (*Sagapenum*, *Galbanum* etc.), welche bei der Destillation oder beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefern.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 667. — [2]) Ber. (1883) **16**, 551, 668, 872. — [3]) Gilbert's Ann. **44**, 148. — [4]) Ann. (1846) **60**, 245. — [5]) Ann. (1846) **58**, 273.

Sie ist ferner beim Behandeln von Meta-nitrophenol[1]) mit koncentrirter Salpetersäure und von Ortho-nitrobenzoësäure[2]) mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten worden.

Darstellung. Man trägt nach v. Merz und G. Zetter[3]) fein gepulvertes Resorcin in die fünf- bis sechsfache Menge auf ca. 60° erwärmter Schwefelsäure in kleinen Portionen ein, erhitzt auf dem Wasserbade und behandelt die so entstandene Resorcindisulfosäure zuerst mit einer schwächeren, dann mit rauchender Salpetersäure und zwar mit so viel, dass der gesammte Säurezusatz das Doppelte bis $2^1/_2$fache der theoretischen Menge ausmacht. Der entstandene Krystallbrei wird nach mehrstündigem Stehen in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen, filtrirt und ausgewaschen.

Die Styphninsäure bildet in Wasser schwer lösliche hexagonale Prismen oder Blätter, die bei 175,5° schmelzen. Schwefelammonium verwandelt sie in Dinitroamidoresorcin (Styphnaminsäure): $C_6H(OH)_2(NO_2)_2(NH_2)$, die in glänzenden, bei 190° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Von Zinn und Salzsäure wird sie in salzsaures Triamidoresorcin: $C_6H(NH_2)_3(OH)_2$, übergeführt, welches bei der Oxydation in salzsaures Amidodiimidoresorcin:

$$C_6H(OH)_2\begin{cases}NH_2\\NH\\NH\end{cases}>\cdot HCl,$$

übergeht.

Die Styphninsäure ist eine starke, zweibasische Säure, deren meist gelbroth gefärbte Salze beim Erhitzen heftig explodiren; sie sind grösstentheils leichter löslich, als die entsprechenden Pikrate.

Nitroverbindungen des *o*-Kresols.

Bei der Nitrirung des *o*-Kresols entsteht nach A. W. Hofmann und v. Miller[4]) und R. Hirsch[5]) ein Gemenge von *o*-Nitro-*o*-kresol (Schmelzp. 69 bis 70°) und *p*-Nitro-*o*-kresol (Schmelzp. 82 bis 85°), das sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen lässt. Nur das erstere ist hierbei flüchtig. *m*-Nitro-*o*-kresol (Schmelzp. 106 bis 108°) wurde von E. Nölting und A. Collin[6]) aus bei 107° schmelzendem Nitro-*o*-toluidin erhalten.

Nitro-α-naphtole.

Wird das aus Acet-α-naphtalid und Salpetersäure erhaltene rohe Nitroacet-α-naphtalid mit Natronlauge gekocht, so entsteht ein Gemenge von zwei isomeren Nitro-α-naphtolen, welche sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol unterscheiden und sich daher durch

---

[1]) Bantlin, Ber. (1878) **11**, 2099; Henriques, Inaugural-Dissertation, Hamburg 1881. — [2]) Griess, ibid. (1874) **7**, 1223. — [3]) Ber. (1879) **12**, 2035; vergl. auch Benedikt und v. Hübl, Monatshefte f. Chem. (1881) **2**, 326; Ber. (1883) **16**, 668; Nölting und Collin, Ber. (1884) **17**, 259. — [4]) Ber. (1881) **14**, 568. — [5]) Ber. (1885) **18**, 1511. — [6]) Ber. (1884) **17**, 269.

Krystallisation aus diesem Lösungsmittel trennen lassen. Behandelt man das Rohprodukt mit kaltem Alkohol, so geht das α-Nitro-α-naphtol in Lösung. Der Rückstand besteht aus β-Nitro-α-naphtol und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Beide Nitronaphtole entstehen durch Oxydation der beiden Nitroso-α-naphtole. Sie gehen beim Nitriren in dasselbe Dinitronaphtol, dann durch weitere Einwirkung der Salpetersäure (Oxydation) in Phtalsäure über.

α-Nitro-α-naphtol[1]: $C_{10}H_6(NO_2)OH = C_6H_4\begin{cases}[1]C(NO_2) = CH \\ | \\ [2]C(OH) = CH\end{cases}$,

bildet sich, wie bereits oben angegeben wurde, und entsteht ausserdem nach Dusart, wenn man α-Nitronaphtalin bei Gegenwart von Wasser mit Kali und Kalk erhitzt und fortwährend durch das Gemenge atmosphärische Luft leitet. Nach Darmstädter und Nathan kann bei dieser Reaktion das Kali nicht durch Natron und der Kalk nicht durch ein indifferentes Mittel, z. B. Sand, ersetzt werden. Dusart bezeichnete die Verbindung als Nitrooxynaphtalinsäure.

Darstellung. Nach der Methode von Dusart werden 100 Thle. α-Nitronaphtalin mit 250 Thln. trockenem Kalkhydrat gut gemischt, diese Mischung mit einer Auflösung von 75 Thln. Aetzkali durchtränkt und 10 bis 12 Stunden im Oelbade auf 140° erhitzt, während ein Strom von Luft oder Sauerstoff hindurchstreicht. Das Gemenge nimmt dabei nach und nach eine tief rothgelbe Farbe an. Es wird mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und das Filtrat nach genügender Koncentration mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, wobei das Nitronaphtol sich in gelben Flocken abscheidet. Die Ausbeute ist sehr gering.

Es ist sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure löslich und wird auch von warmem Wasser aufgenommen. Aus seinen Lösungen krystallisirt das α-Nitro-α-naphtol in gelben, bei 164° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es α-Amido-α-naphtol. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Mit den Alkalien liefert es goldgelb gefärbte, in Wasser lösliche und krystallisirbare Salze, deren Lösungen Wolle und Seide ähnlich wie Pikrinsäure, nur mehr goldgelb färben. Das Natronsalz kam eine Zeit lang als Französischgelb oder Chryseïnsäure in den Handel.

---

[1]) Dusart, J. pr. Ch. (1861) **84**, 188; Jahresb. 1861, 644; Darmstädter und Nathan, Ber. (1870) **3**, 943; Liebermann und Dittler, Ann. (1876) **183**, 246; Ber. (1874) **7**, 244.

β-Nitro-α-naphtol[1]):

$$C_{10}H_6(NO_2).OH = C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NO_2)\\ [2]CH \quad\quad = CH\end{cases},$$

ist schwer in Wasser und Alkohol löslich und bildet schmale, grüngelbe Blätter, welche bei 128° schmelzen. Es geht mit Wasserdampf über und kann auf diese Weise von dem nicht flüchtigen α-Nitro-α-naphtol getrennt werden. (Analogie zwischen den beiden Nitronaphtolen und Nitrophenolen.) Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht β-Amido-α-naphtol. Salpetersäure führt es je nach der Koncentration in Dinitronaphtol (Schmelzp. 138°) oder in Phtalsäure über.

Nitro-β-naphtol: $C_{10}H_6(NO_2)OH = C_6H_4\begin{cases}[1]CH \quad\quad = CH\\ [2]C(NO_2) = C.OH\end{cases}$,

entsteht nach Stenhouse und Groves[2]) bei der Oxydation von Nitroso-β-naphtol mit verdünnter Salpetersäure und nach C. Liebermann und P. Jacobson[3]) beim Kochen von Nitroacetyl-β-naphtylamin (Schmelzp. 123,5°) mit Natronlauge.

Es ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche bei 103° schmelzen. Von Zinn und Salzsäure wird es in Amido-β-naphtol übergeführt.

Dinitro-β-naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$,

bildet sich nach Wallach und Wichelhaus[4]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine alkoholische Lösung von β-Naphtol. Es krystallisirt in hellgelben, bei 195° schmelzenden Nadeln.

Amidoderivate der Phenole.

Amidophenole[5]). Durch Reduktion der Nitrophenole werden die Amidophenole erhalten. Von den Monoamidophenolen sind besonders die Orthoverbindung und die Paraverbindung gut unter-

---

[1]) Liebermann und Dittler, Ann. (1876) **183**, 246. — [2]) Ann. (1877) **189**, 151. — [3]) Ann. **211**, 46. — [4]) Ber. (1870) **3**, 846. — [5]) A. W. Hofmann, Ann. (1857) **103**, 351; Fritzsche, ibid. (1859) **110**, 166; Schmidt, Zeitschr. f. Ch. 1864, 280.

sucht worden. Das von Bantlin dargestellte *m*-Amidophenol ist wenig bekannt.

o-Amidophenol: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[2]NH_2\end{cases}$.

Es schmilzt bei 170° und geht nach G. Fischer[1]) bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in einen schwach basischen Körper, $C_{24}H_{10}N_3O_2$, über, welcher in granatrothen Nadeln sublimirt.

m-Amidophenol[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]NH_2\end{cases}$,

geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Resorcin über.

p-Amidophenol: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]NH_2\end{cases}$ (Schmelzp. 184°), wird durch Chlorkalklösung in Chinonchlorimid[3]): $C_6H_4\begin{cases}[1]O\\|\\[4]NCl\end{cases}$ (Schmelzp. 85°), umgewandelt.

Die Amidophenole gehen bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazophenole[4]) über.

Aether der Amidophenole.

Die Aether der Amidophenole und der Amidokresole werden durch Reduktion der entsprechenden Aether der Nitrophenole resp. Nitrokresole dargestellt. Die wichtigsten Verbindungen dieser Art sind folgende:

o-Amidophenolmethyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]NH_2\end{cases}$.

Diese auch *o*-Anisidin genannte Base bildet ein bei 216° (nach Brunck; Mülhaeuser giebt 226,5° bei 734 mm an) siedendes Oel. Die Acetverbindung schmilzt bei 84°.

---

[1]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 317. — [2]) Ber. (1878) **11**, 2099. — [3]) R. Schmitt und Bennewitz, J. pr. Ch. (1874) N. F. **8**, 1; R. Hirsch, Ber. (1880) **13**, 1903; vergl. J. pr. Ch. N. F. **24**, 449; Ber. (1882) **15**, 83. — [4]) Griess, Ann. (1860) **113**, 201.

o-Amidophenoläthyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\[2]NH_2\end{cases}$,

oder *o*-Phenitidin, siedet bei 228 bis 229°.

p-Amidophenolmethyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[4]NH_2\end{cases}$,

oder *p*-Anisidin, schmilzt bei 55 bis 56° und siedet bei 245 bis 246°.

m-Amido-*o*-kresolmethyläther: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[2]O.CH_3\\[3]NH_2\end{cases}$,

ist flüssig und siedet bei 223°.

m-Amido-*p*-kresolmethyläther: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[4]O.CH_3\\[3]NH_2\end{cases}$,

schmilzt bei 36 bis 38°.

α-Nitroamidophenol: $C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[4]NO_2\\[2]NH_2\end{cases}$,

bildet sich durch Reduktion von α-Dinitrophenol mit Schwefelammonium und krystallisirt mit $1H_2O$ in orangefarbigen Prismen, welche bei 80 bis 90° schmelzen. Das wasserfreie Präparat schmilzt bei 142 bis 143°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; von Alkohol und Aether wird es leicht aufgenommen.

Der Methyläther entsteht durch Reduktion von Dinitroanisol mit alkoholischem Schwefelammonium.

Pikraminsäure, α-Dinitroamidophenol: $C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\[2]NH_2\\[4]NO_2\\[6]NO_2\end{cases}$.

Diese Säure entsteht durch Reduktion von Pikrinsäure mit Schwefelammonium. Um sie darzustellen verdampft man eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtriren mit Essigsäure versetzt. Sie ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothen, bei 165° schmelzenden Nadeln.

Triamidophenol: $C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\[2]NH_2\\[4]NH_2\\[6]NH_2\end{cases}$,

wird durch Reduktion von Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten und ist in freiem Zustande ziemlich unbeständig. Durch Eisenchlorid wird es zu Amidodiimidophenol: $C_6H_2(OH)(NH_2)\begin{cases}NH\\|\\NH\end{cases}$, oxydirt, welches in braunen Nadeln krystallisirt.

Oxydiphenylamine.

Es ist bereits S. 382 erwähnt worden, dass durch Erhitzen von Resorcin oder Hydrochinon mit Anilin auf höhere Temperatur zunächst Oxydiphenylamine gebildet werden. Dieselben sind im Folgenden näher beschrieben.

m-Oxydiphenylamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[3]NH.C_6H_5\end{cases}$,

wurde von A. Calm[1]) durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit 4 Mol. Anilin auf 280 bis 290° und durch achtstündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. Chlorcalcium auf 270 bis 280° dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird entweder mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei das Oxydiphenylamin übergeht oder mit koncentrirter Salzsäure ausgezogen. Im letzteren Falle bleibt ein glänzender, braunrother Rückstand; man neutralisirt die saure Lösung mit Sodalösung und versetzt mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron, worauf sich das Oxydiphenylamin in röthlich gefärbten Blättchen abscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, oder in der Art, dass man es in die Barytverbindung überführt und letztere durch Essigsäure zerlegt. Die Ausbeute beträgt gegen 83 Proc. der theoretisch möglichen Menge.

Das *m*-Oxydiphenylamin wird leicht von Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton oder Benzol, wenig von Ligroïn gelöst. Es ist in viel heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 82° schmelzen. Bei 340° destillirt es unzersetzt. Bei der Destillation über erhitzten Zink-

[1]) Ber. (1883) 16, 2786.

staub geht es in Diphenylamin über. Daneben entsteht etwas Anilin. Wird das *m*-Oxydiphenylamin mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhitzt, so entsteht Diphenyl-*m*-phenylendiamin (s. S. 382).

Salze. Das *m*-Oxydiphenylamin verhält sich sowohl wie eine Säure als auch wie eine Base und liefert mit Basen und Säuren Salze. Beim Auflösen in warmer, nur mässig verdünnter Schwefelsäure entsteht das beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirende Sulfat: $(C_{12}H_{11}NO)_2 . H_2SO_4$, welches durch Wasser und Weingeist rasch zersetzt wird. — Das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat: $C_{12}H_{11}NO . HCl$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des *m*-Oxydiphenylamins in Benzol. — Das *m*-Oxydiphenylamin ist in Kalilauge, Natronlauge und kochender Sodalösung löslich. Wird eine Auflösung der Base in wenig warmem Alkohol mit Ammoniak und dann mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich das in glänzenden Blättchen krystallisirende Barytsalz: $(C_{12}H_{10}NO)_2Ba + 5H_2O$, aus.

p-Oxydiphenylamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\[4]NH . C_6H_5\end{cases}$,

wurde von Calm[1]) in ganz analoger Weise aus Hydrochinon, wie die soeben beschriebene Base aus Resorcin erhalten. Das Hydrochinon reagirt auf das Anilin jedoch leichter als das Resorcin. Zur Darstellung werden z. B. 1 Mol. Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. Chlorcalcium 8 bis 10 Stunden auf 250 bis 260° oder 1 Mol. (10 Thle.) Hydrochinon mit 4 Mol. (36 Thln.) Anilin 16 Stunden auf 290 bis 300° erhitzt. Die Base wird durch Auflösen des Reaktionsproduktes in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumacetat isolirt und durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute beträgt bis 95 Proc. der theoretisch möglichen Menge.

Das *p*-Oxydiphenylamin ist leicht in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Chloroform, warmem Benzol oder Toluol löslich, spärlich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und in Ligroïn. Es krystallisirt in Blättchen, welche bei 70° schmelzen und siedet bei 330°. Von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, verdünnten Laugen und heissem Barytwasser wird es leicht gelöst.

p-Amido-*p*-oxydiphenylamin: $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\begin{cases}[1]OH\\[4]\\[4]\\[1]NH_2\end{cases}NH$, ist bisher noch nicht dargestellt worden. Als ein Dimethylderivat dieser Base ist das Reduktionsprodukt des sogenannten Phenolblaus aufzufassen, welches zu der Klasse der Indophenole gehört und im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben ist.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2799; vergl. Ber. (1884) **17**, 2431.

α-Amido-α-naphtol[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = CH\\ [2]C(NH_2) = CH\end{cases}$, entsteht bei der Reduktion von α-Nitroso-α-naphtol, α-Nitro-α-naphtol oder der aus α-Naphtol dargestellten Azofarbstoffe mit Zinn und Salzsäure. Bei der Oxydation liefert es α-Naphtochinon.

β-Amido-α-naphtol: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NH_2)\\ [2]CH = CH\end{cases}$, wird durch Reduktion von β-Nitroso-α-naphtol oder β-Nitro-α-naphtol[2]) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen Blättchen.

Schüttelt man die farblose Salzlösung des Amidonaphtols mit Ammoniak oder Alkalilauge und Luft, so färbt sie sich grün (Unterschied von Amido-β-naphtol), und es bilden sich von der Oberfläche aus violette Küpenblumen oder Häute. Der auf diese Weise entstandene Körper[3]) besitzt die Zusammensetzung: $C_{10}H_7NO = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]O\\ [\beta]NH\end{cases}$, und löst sich in Alkohol mit violetter Farbe.

Diamido-α-naphtol[4]: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NH)_2\\ [2]C(NH_2) = CH\end{cases}$,

ist in freiem Zustande unbekannt. Das Zinndoppelsalz des Diamido-α-naphtols: $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2 . 2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$, wird bei der Reduktion von 1 Thl. Dinitro-α-naphtol mit 2 Thln. granulirtem Zinn und 7,5 Thln. koncentrirter Salzsäure erhalten und bildet warzenförmig gruppirte Nadeln oder grosse, glänzende Prismen, welche nach P. Groth monoklinisch sind. Es ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure. Das schwefelsaure Salz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in farblosen, glasglänzenden Nadeln.

Oxydationsmittel führen die Salze des Diamido-α-naphtols in Diimido-α-naphtol über.

β-Amido-oximidonaphtalin, Diimido-α-naphtol[5]):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = C(NH_2)\\ [2]C.NH = CH\end{cases},$$

wird bei der Oxydation von Diamido-α-naphtol erhalten.

Darstellung. Dinitro-α-naphtol wird, wie bei dem Diamido-α-naphtol angegeben ist, mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinn aus der Lösung

---

[1]) Liebermann und Dittler, Ann. (1876) **183**, 247; Liebermann und Jacobson, ibid. (1882) **211**, 61. — [2]) Liebermann und Dittler, ibid. (1876) **183**, 248. — [3]) Liebermann und Jacobson, ibid. (1882) **211**, 55. — [4]) Martius und Griess, ibid. (1865) **134**, 377; Gräbe und Ludwig, ibid. (1870) **154**, 307. — [5]) Martius und Griess, Ann. (1865) **134**, 377; Gräbe und Ludwig, ibid. (1870) **154**, 312. Ueber die Konstitution vergl. Liebermann, Ber. (1876) **9**, 1779; Th. Zincke, ibid. (1882) **15**, 482.

durch Einlegen von Zinkblech ausgefällt. Zu der Flüssigkeit, welche nach Beendigung der Abscheidung des Zinns bleibt, und welche aus salzsaurem Diamidonaphtol, Chlorzink und Salzsäure besteht, wird sodann eine koncentrirte Lösung von Eisenchlorid hinzugesetzt. Es scheiden sich rothe Kryställchen von salzsaurem Diimidonaphtol ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird die freie Base auf Zusatz von Ammoniak als ein gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ausgefällt.

Das Diimido-α-naphtol ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol geht es in Oximido-β-naphtol und Ammoniak, beim Kochen mit Alkalien oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf 120° in Oxy-α-naphtochinon und Ammoniak über. Mit Säuren bildet es Salze. Reduktionsmittel führen es in Diamido-α-naphtol über. Wird das salzsaure Salz mit Anilin gekocht, so entsteht das auch aus β-Naphtochinon, β-Naphtochinonanilid, Oxy-α-naphtochinon oder Oximidonaphtol gebildete β-Naphtochinondianilid (Diphenyldiimidonaphtol): $C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]O\\ |\\ [\alpha]N\,.\,C_6H_5\\ [\beta]NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$, welches in rothen, bei 180° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Oximido-β-naphtol[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]C\,.\,O &= C(OH)\\ | & |\\ [2]C\,.\,NH &= CH\end{cases}$,

wird beim Kochen von sogenanntem Diimidonaphtol (s. oben) mit Wasser oder Alkohol erhalten und bildet gelblich rothe Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit Salzsäure, Kalilauge oder Natronlauge, oder beim Auflösen in koncentrirter Schwefelsäure geht es in Oxy-α-naphtochinon über. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin. Zinn und Salzsäure verwandeln es in salzsaures Dioxy-naphtylamin: $C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2\,.\,HCl$.

Amido-β-naphtol[2]): $C_{10}H_6(NH_2)OH = C_6H_4\begin{cases}[1]CH &= CH\\ | & |\\ [2]C(NH_2) &= C\,.\,OH\end{cases}$.

Das Amido-β-naphtol entsteht bei der Reduktion von Nitroso-β-naphtol mit Schwefelammonium, ferner von Nitro-β-naphtol-, β-Naphtolorange oder anderen aus β-Naphtol dargestellten Azofarbstoffen mit Zinn und Salzsäure.

Die Azofarbstoffe sind zu der Darstellung des Körpers am besten geeignet. Wählt man z. B. β-Naphtolorange, so wird das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Gemenge von Zinndoppelsalz und Sulfanilsäure abgesaugt. Man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und dampft die erhaltene Lösung ein. Es scheidet sich salzsaures Amidonaphtol und Sulfanilsäure aus. Man schüttelt mit starker Sodalösung durch und entzieht das Amidonaphtol mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Base zurück. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. (berechnet 43 Proc.) von dem Farbstoff.

Das Amido-β-naphtol bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in siedendem Wasser nur schwer löslich sind. Von Ammoniak wird es mit gelber

---

[1]) Ann. (1870) **154**, 318. — [2]) Stenhouse und Groves, Ann. (1877) **189**, 153; C. Liebermann und P. Jacobson, Ann. (1882) **211**, 48 u. ff.

Farbe aufgenommen. Beim Schütteln mit Luft färbt sich diese Lösung braun (Unterschied von Amido-α-naphtol). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht die Base in β-Naphtochinon über. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze. Das Chlorhydrat krystallisirt in weissen Nadeln.

Amidothiophenole.

Thioanilin, Diamidodiphenylsulfid[1]): $S\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$

wird durch Kochen von Anilin mit Schwefel, am besten unter Zusatz von Bleiglätte dargestellt. Es entsteht auch durch Reduktion von Dinitrodiphenylsulfid.

Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 105° schmelzenden Nadeln.

Thiodiphenylamin: $S\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}\!\!>NH,$

wird nach Bernthsen[2]) durch Erhitzen von 10 Thln. Diphenylamin mit 4 Thln. Schwefel auf 250 bis 300° am Rückflusskühler, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, und Destillation des Reaktionsproduktes dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

In kaltem Alkohol, Eisessig oder Benzol ist es wenig löslich, in der Hitze wird es besser aufgenommen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180°; bei der Destillation geht es bei ca. 371° unzersetzt über und erstarrt dann zu einer grossstrahligen Masse.

Ueber die Derivate des Thiodiphenylamins vergleiche im zweiten Bande.

Thio-*p*-toluidine.

Werden 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Schwefel bis gegen 140° erhitzt und nach und nach Bleiglätte eingetragen, so entsteht nach Merz und Weith[3]) neben schwefelreichen Harzen ein bei 103° schmelzendes Thio-*p*-toluidin: $C_{14}H_{16}N_2S$, welches aus Alkohol in farblosen, geruchlosen Blättchen krystallisirt. Es ist eine zweisäuerige

---

[1]) Ber. (1871) **4**, 384; (1874) **7**, 384. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2897; D. R.-P. Nr. 25150 vom 29. Mai 1883; vergl. N. Fraenkel, Ber. (1885) **18**, 1843. — [3]) Ber. (1871) **4**, 393; vergl. D. R.-P. Nr. 34299 von Dahl und Co.

Base, deren gut krystallisirende Salze durch viel Wasser zersetzt werden. Das Chlorhydrat: $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen.

Ein von der soeben beschriebenen Base verschiedenes Thio-*p*-toluidin: $C_{14}H_{16}N_2S$, wird nach einem Patent von Dahl und Co.[1]) erhalten.

Darstellung. Um diese neue Base zu erhalten, schmilzt man 100 Thle. *p*-Toluidin und 28 Thle. Stangenschwefel zusammen und hält die Schmelze unter fortwährendem Rühren bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung auf einer Temperatur von 175 bis 185° (bei Anwendung von 100 kg *p*-Toluidin ist der Process in etwa 24 Stunden beendigt). Um das überschüssige *p*-Toluidin zu entfernen, lässt man Dampf einströmen, rührt nach beendigtem Abblasen die Schmelze mit so viel koncentrirter Salzsäure zusammen, dass sie sich gut vertheilen kann und giesst hierauf in viel kaltes Wasser, wodurch sich das neue Thio-*p*-toluidin vollständig als schwefelgelbes Pulver abscheidet, während das isomere, oben beschriebene, so wie Verunreinigungen gelöst bleiben.

Das neue Thio-*p*-toluidin ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol löst es sich ziemlich gut und krystallisirt daraus in gelben, bei 175° schmelzenden Schüppchen. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün. Beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe auf und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils als salzsaures Salz ab. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Wasser in Säure und die freie Base.

Oxychinoline.

Die Hydroxylverbindungen der Chinolinbasen haben in neuerer Zeit dadurch ein gewisses Interesse gewonnen, dass einige von ihnen, besonders Hydroverbindungen, eine fiebervertreibende Wirkung[2]) verursachen. Aus diesem Grunde hat man sie als Ersatz für Chinin einzuführen gesucht. Mit welchem Eifer auf diesem Gebiete gearbeitet wird, geht deutlich aus der grossen Anzahl der Patente, welche bisher auf Verfahren zur Darstellung derartiger, zu den Oxychinolinen gehörigen Fiebermittel genommen wurden, hervor.

Von dem deutschen Patentamte wurden bisher folgende Patente auf Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinen, resp. Derivaten derselben — mit Ausnahme der später aufgeführten Karbonsäuren — ertheilt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 35790. — Der Patentanspruch 1 lautet: Verfahren zur Darstellung eines neuen Thio-*p*-toluidins durch Erhitzen von 2 Mol. Paratoluidin mit 1 Mol. Schwefel auf 175 bis 185° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung. — [2]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 719, 739.

Dr. Zdenko Hanus Skraup in Wien, D. R.-P. Nr. 14976 vom 16. Februar 1881 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Oxychinoline durch Behandlung von Mononitro- und Monoamidophenolen mit Glycerin und Schwefelsäure.

Inhalt: Die Oxychinoline werden durch Erhitzen von Gemischen aus Mononitrophenolen mit Monoamidophenolen, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt.

Anspruch: Das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung der Oxychinoline durch Behandlung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure mit Ortho-, Meta- oder Paranitrophenol und Ortho-, Meta- oder Paramidophenol.

Dr. Otto Fischer in München, D. R.-P. Nr. 21150 vom 1. März 1882 ab, erloschen.

Titel: Verfahren zur Herstellung der methylirten und äthylirten Abkömmlinge des Oxychinolintetrahydrürs, Metaoxychinolintetrahydrürs und Aethoxychinolintetrahydrürs.

Inhalt: Die aus Chinolin dargestellten beiden Monosulfosäuren (α- und β-) werden in die entsprechenden Oxychinoline umgewandelt und letztere reducirt. Aus den so erhaltenen Oxytetrahydrochinolinen werden mit Jodmethyl resp. Jodäthyl Oxytetrahydromethyl- resp. Oxytetrahydroäthylchinolin dargestellt. An Stelle des Oxychinolintetrahydrürs kann auch dessen Methoxyl- oder Aethoxylverbindung treten.

Anspruch: Die Herstellung der methylirten und äthylirten Abkömmlinge des Oxychinolintetrahydrürs, des Methoxychinolintetrahydrürs und des Aethoxychinolintetrahydrürs nach dem beschriebenen Verfahren.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin, D. R.-P. Nr. 24317 vom 19. August 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinaldine und der Methyl- und Aethylderivate derselben.

Inhalt: Ergiebt sich aus den Patentansprüchen.

Anspruch: 1. Bereits S. 444 mitgetheilt. 2. Darstellung von Oxy-, Methoxy- und Aethoxychinaldin: a) durch Behandeln der Chinaldine mittelst Schwefelsäure, Schmelzen der hierdurch gebildeten Sulfosäure mit Aetznatron und Aethyliren resp. Methyliren der so entstandenen Hydroxyverbindungen durch die Halogenverbindungen des Aethyls und Methyls; b) durch Einwirkung von Aldehyd auf die Salze von Amidophenolen, Amidophenolmethyl- und Aethyläthern. 3. Darstellung von

Oxyhydrochinaldinen und deren Methyl- und Aethyl-Derivaten durch Behandeln der nach 2. dargestellten Oxy-, Methoxy- und Aethoxychinaldine mit Reduktionsmitteln.

Dr. Ludwig Knorr in Erlangen, D. R.-P. Nr. 26428 vom 22. Juli 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Einwirkung von Karboketonsäureestern oder deren Substitutionsprodukten und Homologen auf aromatische Amidokörper.

Inhalt: Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Chinolinderivaten, deren Pyridinkern hydroxylirt ist. Derartige Körper entstehen aus Acetessigäther und seinen alkylirten und halogenisirten Substitutionsprodukten einerseits und aromatischen Monaminen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin, Amidoanthracen, Amidobenzoësäure oder deren alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten, Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethyl-, sowie ihren Azoderivaten andererseits beim mehrstündigen Erhitzen äquivalenter Mengen auf 120° (am besten bei Luftabschluss) und Einwirkung von Kondensationsmitteln, z. B. von koncentrirter Schwefelsäure, auf die Reaktionsprodukte, unter Abgabe von Wasser und Alkohol.

Anspruch: Darstellung von im Pyridinkern hydroxylirten Chinolinderivaten aus Acetessigester und dessen alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten einerseits und den oben näher bezeichneten aromatischen Monaminen andererseits durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen auf 120° und Einwirkung kondensirender Mittel, am besten koncentrirter Schwefelsäure, auf die Reaktionsprodukte.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst, D. R.-P. Nr. 26430 vom 3. August 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinen.

Inhalt: Sulfosäuren primärer aromatischer Amine werden mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von aromatischen Nitrokörpern nach Art der Skraup'schen Chinolinsynthese behandelt. Die so entstehenden Chinolinsulfosäuren werden mit Alkali verschmolzen. Besonders erwähnt werden von Amidosäuren: Sulfanilsäure, α-Naphtylaminsulfosäure, *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure, von Nitrokörpern: Nitrobenzol, Nitrotoluole, Nitroxylole u. s. w. und Nitrobenzolsulfosäuren. Die Schwefelsäure kann durch andere wasserentziehende Mittel ersetzt werden.

Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Paraoxychinolin, Paraoxyorthotoluchinolin, Metaoxyparatoluchinolin und Oxynaphtochinolin durch Verschmelzen von nach Skraup aus Sulfanilsäure, *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure, *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure, Alphanaphtylaminsulfosäure erhaltenen Chinolinsulfosäuren mit Alkali.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 28324 vom 11. November 1883 ab. Zusatz-Patent zu Nr. 14976 vom 16. Februar 1881.

Titel: Verfahren zur Darstellung des Methyläthers des Paraoxychinolins.

Inhalt: Die Darstellung des *p*-Chinanisols geschieht in der im Patentanspruch beschriebenen Weise.

Anspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Parachinanisol durch Erhitzen eines Gemisches von Glycerin, Schwefelsäure und Paramidoanisol in Gegenwart von Paranitroanisol beziehungsweise Nitrobenzol, Nitrophenol oder anderen Nitrokörpern.

Dr. Alfred Einhorn in München, D. R.-P. Nr. 28900 vom 16. März 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von im Pyridinkern substituirten und reducirten Chinolinderivaten aus Orthonitrophenylmilchsäure oder aus Orthonitrophenylalanin.

Anspruch: Darstellung von im Pyridinkern reducirten und hydroxylirten beziehungsweise reducirten und alkyloxylirten Chinolinderivaten, ihren Homologen und Substitutionsprodukten aus der Orthonitrophenylmilchsäure, ihren Homologen, Substitutionsprodukten und Alkylderivaten, sowie aus dem Orthonitrophenylalanin, dessen Homologen und Substitutionsprodukten durch Reduktion.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 29123 vom 8. Juni 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung alkylirter Hydroderivate der Oxymethylchinoline und deren Methyl- beziehungsweise Aethyläther.

Inhalt: Wie durch Alkylirung der Tetrahydroverbindungen der Oxychinoline Oxyhydroalkylchinoline erhalten werden, können homologe Basen durch Alkylirung der Oxyhydromethylchinoline oder durch Reduktion der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline gewonnen werden. Diese Erfindung erstreckt sich auf derartige Körper, soweit sie Derivate der unten beschriebenen Oxymethylchinoline aus Orthotoluchino-

lin, Paratoluchinolin und Methylchinolinen von der Formel $C_6H_4[C_3H_2(CH_3)N]$ sind. Die Verwendung dieser alkylirten Hydroverbindungen ist, wie im Haupt-Patente, eine zweifache, insofern dieselben zur Darstellung von Farbstoffen und als Arzneimittel gebraucht werden können. Die Oxymethylchinoline können in verschiedener, unten näher beschriebener Weise hergestellt werden, entweder durch Verschmelzen der Sulfosäuren genannter Methylchinoline mit Natronhydrat, wie es in dem Patent Nr. 24317, Kl. XII, Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin, für die Darstellung von Oxychinaldin beschrieben ist, oder durch Diazotiren der Amidomethylchinoline und Zersetzen der Diazoverbindungen mit Wasser in der Hitze.

$$C_{10}H_8NH_2N.HCl + NO_2H = C_{10}H_8N_2N.Cl + 2H_2O.$$

$$C_{10}H_8N_2N.Cl + H_2O = N_2 + C_{10}H_8(OH)N.HCl.$$

Diese Oxymethylchinoline werden durch Behandlung mit 1 Mol. Jodmethyl oder Bromäthyl und 1 Mol. Natronhydrat in die Methyl-, beziehungsweise Aethyläther übergeführt. Letztere, sowie die Oxymethylchinoline selbst, geben, wie es bereits in dem Patent Nr. 24317 für die Darstellung des Oxyhydrochinaldins und seiner Aether beschrieben ist, bei der Reduktion Hydroverbindungen, die entweder durch Behandlung mit Halogenalkylen oder durch Erhitzen ihrer halogenwasserstoffsauren Salze mit Alkoholen alkylirt werden. Man erhält so die bislang unbekannten Alkylderivate der Oxyhydromethylchinoline und ihrer Methyl- beziehungsweise Aethyläther. Diese können auch durch direkte Reduktion der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline beziehungsweise ihrer Aether erhalten werden, z. B.:

$$C_{10}H_8(OH)N + JCH_3 = C_{10}H_8(OH)N.CH_3J.$$

$$C_{10}H_8(OH)N.CH_3J + 4H = C_{10}H_{11}(OH)N.CH_3.JH.$$

Anspruch: Die Darstellung von: 1. Oxyorthotoluchinolin und Oxyparatoluchinolin nach den beiden oben beschriebenen Verfahren, entweder aus den entsprechenden Sulfosäuren oder aus den Amidotoluchinolinen. 2. Oxymethylchinolinen von der Formel: $C_6H_3OH[C_3H_2(CH_3)N]$ aus den nitrirten Methylchinolinen durch Reduktion, Diazotiren des gebildeten Amidomethylchinolins und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser. 3. Methylirten und äthylirten Abkömmlingen des Oxyhydroorthotoluchinolins, des Oxyhydroparatoluchinolins, der Oxyhydromethylchinoline von der Formel: $C_6H_3OH[C_3H_5(CH_3)NH]$

und den Alkyläthern dieser Oxyverbindungen, und zwar: a) durch Alkylirung der erwähnten Oxyhydroverbindungen und ihrer Alkyläther. b) durch Reduktion der Additionsprodukte, welche aus den Oxytoluchinolinen und Oxymethylchinolinen von der Formel: $C_6H_3OH[C_3H_2(CH_3)N]$ sowie deren Alkyläthern und Halogenalkylen erhalten werden.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. Nr. 30426 vom 18. Juni 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparachinanisols, Methylesters des Tetrahydroparaoxychinolins, genannt „Thallin".

Anspruch: 1. Verfahren zur Darstellung des Tetrahydrochinanisols (Thallin) durch Hydrirung des Parachinanisols mit Zinn und Salzsäure und anderen zur Hydrirung geeigneten Reagentien. 2. Die Darstellung alkylirter beziehungsweise benzylirter Tetrahydrochinanisole (Thalline) durch Einwirkung von Halogenalkylen beziehungsweise Benzylchlorid auf Thallin.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. Nr. 32281 vom 13. December 1884 ab. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 26428.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten (alkylirten Pseudochinoxylen) durch Einwirkung von Karboketonsäureestern auf sekundäre aromatische Aminbasen.

Inhalt: Alkylirte Pseudochinoxyle nennen wir Chinolinderivate, welche am Stickstoff methylirt beziehungsweise äthylirt etc. sind und in Parastellung zu diesem die CO-Gruppe besitzen. Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Acetessigäther und dessen Substitutionsprodukten auf sekundäre aromatische Aminbasen nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5NCH_3H = H_2O + C_2H_5OH + C_{11}H_{11}NO.$$

Dieselben sollen für technische Zwecke Verwendung finden. Z. B. verfährt man zur Darstellung des am Stickstoff methylirten Pseudochinoxyls, wie folgt: Methylanilin und Acetessigäther werden im Verhältniss gleicher Moleküle auf 150°, am besten bei Luftabschluss, erhitzt. Die Kondensationsmasse wird mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit anderen kondensirenden Mitteln (koncentrirter Salzsäure, Phosphorsäure etc.) einige Zeit kalt digerirt, dann mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt, und unangegriffenes Methylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Körper $C_{11}H_{11}NO$ in schönen Nadeln

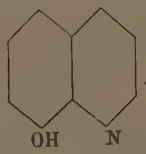
vom Schmelzpunkt 132°. Er krystallisirt aus Wasser und aus Aether.

An Stelle des Methylanilins kann auch ein anderes Alkylanilin (Aethyl-Propyl- etc.) oder auch ein alkylirtes (methylirtes, äthylirtes etc.) Toluidin, Xylidin oder Naphtylamin angewendet werden, ebenso an Stelle von Acetessigäther dessen Homologe und Substitutionsprodukte.

Anspruch: Darstellung von alkylirten Pseudochinoxylen aus Acetessigäther und dessen Homologen und Substitutionsprodukten einerseits, und den oben näher bezeichneten sekundären aromatischen Monaminen andererseits, durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen und Einwirkung kondensirender Mittel, am besten koncentrirter Schwefelsäure auf die Reaktionsprodukte.

Specielle Beschreibung der Oxychinoline.

o-Oxychinolin: C_9H_7NO =



Synonyma: α-Oxychinolin, α-Chinophenol.

Das *o*-Oxychinolin entsteht bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemenge von *o*-Amidophenol und *o*-Nitrophenol [1]), ferner beim Schmelzen von α-Chinolinsulfosäure mit Aetznatron [2]) und aus der α-Oxycinchoninsäure [3]) durch trockene Destillation.

Darstellung. 1. Skraup [4]) beschreibt in seinem Patent die Darstellung des *o*-Oxychinolins in folgender Weise. Man erhitzt z. B. 1,4 kg *o*-Nitrophenol, 2,1 kg *o*-Amidophenol, 6 kg Glycerin (specif. Gewicht 1,26) und 5 kg Schwefelsäure (1,848 specif. Gewicht) am Rückflusskühler auf 130 bis 140°. Beim ersten Eintritt der Reaktion wird zweckmässig das Erhitzen unterbrochen, dann wieder erhitzt etc. Nach ein bis zwei Stunden werden zunächst die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf übergetrieben, dann die Flüssigkeit mit Aetznatron und schliesslich mit Soda alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht das *o*-Oxychinolin als ein beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrendes Oel über. Das Oxychinolin

---

[1]) Skraup, Monatshefte (1882) **3**, 536; Ber. (1882) **15**, 893, 2372; Bedall und Fischer, Ber. (1882) **15**, 684. — [2]) Bedall und O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 443, 1366. — [3]) Weidel und Cobenzl, Ber. (1881) **14**, 537 (Ref. aus Monatshefte 1880, 862). — [4]) D. R.-P. Nr. 14976 vom 16. Februar 1881 ab.

lässt sich auch durch Aether extrahiren oder (auch) in der Weise abscheiden, dass man beim Abstumpfen der freien Säure mit Aetznatron resp. Soda fraktionirt fällt; anfänglich werden dunkle Niederschläge erhalten, die von ihnen getrennte Flüssigkeit liefert dann bei fernerem Alkalizusatz eine nahezu weisse Ausscheidung des Oxychinolins. Auch durch Verwandlung des rohen Oxychinolins in ein gut krystallisirendes Salz, z. B. das Oxalat, und Umkrystallisiren desselben lässt sich eine Reindarstellung erzielen.

2. Nach Bedall und Fischer[1]) wird 1 Thl. gepulverte *o*-Chinolinsulfosäure allmälig in 2 bis 3 Thle. Aetznatron, welchem man etwa ein Viertel seines Gewichtes an Wasser zufügt, eingetragen und über freier Flamme unter häufigem Umrühren vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbt sich nach einiger Zeit grünlichgelb, später tritt der Geruch nach Chinolin auf. In diesem Momente muss das Schmelzen unterbrochen werden, da sonst tiefer gehende Zersetzung eintritt. Zur Isolirung des gebildeten Oxychinolins wird die Schmelze in Salzsäure gelöst, die schwach saure Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt und ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Das Oxychinolin verflüchtigt sich dabei sehr leicht mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich in der Vorlage zu schönen, farblosen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. der theoretischen.

Das *α*-Oxychinolin ist schwer in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol oder Benzol löslich. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es sublimirt in glänzenden, bei 76° schmelzenden Nadeln, sein Siedepunkt liegt bei 266,6°. Benzoylchlorid liefert das bei 118 bis 120° schmelzende Benzoyl-*o*-oxychinolin, welches aus Alkohol gut krystallisirt. Das Acetyl-*o*-oxychinolin bildet ein bei ca. 280° siedendes Oel, welches bei —20° nicht erstarrt.

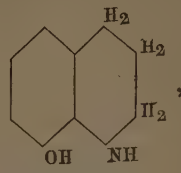
Mit Eisenchlorid giebt das *α*-Oxychinolin eine intensiv grüne Färbung, welche mit Natriumkarbonat zuerst dunkler wird, dann einen schwarzgrünen Niederschlag liefert. Eisenvitriol giebt einen dunkelbraunrothen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Zinn und Salzsäure reduciren es zu dem bei 121 bis 122° schmelzenden *o*-Oxychinolintetrahydrür. Wird das *o*-Oxychinolin mit 2 Thln. Chlorzinkammoniak 2 Stunden auf 180° erhitzt, so bildet sich das bei 66 bis 67° schmelzende *o*-Amidochinolin[2]). Durch Erhitzen des Kalisalzes des *o*-Oxychinolins mit Jodmethyl entsteht *o*-Chinanisol. In Barytwasser ist das *o*-Oxychinolin unlöslich. Lässt man Diazobenzolsulfosäure auf eine Lösung von *o*-Oxychinolin in Alkali einwirken, so entsteht nach O. Fischer und E. Renouf[3]) ein orangefarbener Azofarbstoff.

Salze. Das *α*-Oxychinolin ist sowohl Base als auch Säure. Das Chlorhydrat: $C_9H_7NO.HCl + H_2O$, bildet glänzende, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich in hellgelben, seideglänzenden Nadeln ab, welche leicht in

[1]) Ber. (1881) **14**, 1366. — [2]) Ber. (1881) **15**, 2573. — [3]) Ber. (1884) **17**, 1642.

heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Das in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 203 bis 204°. Charakteristisch ist das Kupfersalz: $(C_9H_6NO)_2Cu$, welches auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Oxychinolinlösung als gelbes Pulver niederfällt.

o-Oxychinolintetrahydrür: $C_9H_{11}NO$ = 

,

entsteht nach Bedall und O. Fischer[1]) durch Reduktion von *o*-Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure.

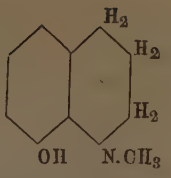
Darstellung. Wird das *o*-Oxychinolin etwa eine Stunde bei Wasserbadtemperatur mit Zinn und Salzsäure behandelt und die vom Zinn abgegossene Lösung auf dem Wasserbade koncentrirt, so scheiden sich beim Erkalten schön irisirende Blättchen der Zinnchlorür-Doppelverbindung ab, die in Wasser leicht löslich sind und daraus in langen, strahlig vereinigten dicken Prismen krystallisiren. Die Salzsäure wird möglichst durch Abdampfen entfernt, das Zinn hierauf mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die abfiltrirte salzsaure Lösung koncentrirt und dann mit kohlensaurem Natron versetzt, wobei sich die Hydroverbindung in glänzenden, schmalen Blättchen abscheidet. Die mit Aether extrahirte Lösung scheidet beim Verdampfen Nadeln oder Prismen ab, die zur vollständigen Reinigung aus Benzol krystallisirt werden, woraus entweder schmale Blättchen oder zolllange, farblose Prismen anschiessen.

Das *o*-Oxychinolintetrahydrür ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und scheidet sich aus der koncentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. In Alkohol oder Benzol ist es leicht, in Ligroïn schwer löslich. Es schmilzt bei 121 bis 122° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrothbraun. Durch salpetrige Säure geht es in das bei 67 bis 68° schmelzende Nitroso-*o*-oxychinolintetrahydrür über. Es ist demnach eine sekundäre Base; durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren etc. geht es in wohl charakterisirte tertiäre Basen über. Von diesen kam das salzsaure Salz der methylirten Base eine Zeit lang als Kairin, das der äthylirten Base als Kairin A in den Handel.

Salze. Das salzsaure Salz kann beim langsamen Verdunsten seiner Lösung über Kalk in wohl ausgebildeten, dicken Krystallen erhalten werden. Das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer löslich, leicht löslich in Wasser. Das Zinkdoppelsalz ist in koncentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in hellglänzenden, meist sechseckigen flachen Tafeln, die sich am Licht schwach rosa färben.

[1]) Ber. (1881) **14**, 1368.

o-Oxyhydromethylchinolin[1]): $C_{10}H_{13}NO$ =



Die Bildung dieser Base, deren salzsaures Salz eine Zeit lang unter dem Namen Kairin in den Handel kam, geschieht bei der Einwirkung von Jodmethyl, Chlormethyl oder Brommethyl auf *o*-Oxyhydrochinolin.

Darstellung. 1 Mol. *o*-Oxyhydrochinolin wird vorsichtig mit 1 Mol. Jodmethyl gemischt. Die Reaktion tritt alsbald ein und verläuft bei grösseren Quantitäten sehr stürmisch. Man erhitzt schliesslich am Rückflusskühler gelinde so lange, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden ist, zieht dann die Masse mit Wasser aus und versetzt mit Sodalösung. Die abgeschiedene Methylbase wird entweder rasch abfiltrirt und mit Wasser gewaschen oder mit Benzol oder Aether extrahirt. Die Mutterlauge enthält etwas Ammoniumverbindung, welche man aus der angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium als sehr schwer lösliches Pulver niederschlagen kann. Die Methylbase wird zur Reinigung aus wenig heissem Aether umkrystallisirt, worin sie viel schwerer löslich ist, als das Oxyhydrochinolin.

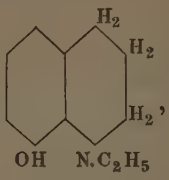
Das *o*-Oxyhydromethylchinolin ist schwer in Wasser, leicht in Benzol, warmem Alkohol und Holzgeist löslich und krystallisirt aus Aether in farblosen, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems[2]). Aus Alkohol erhält man in der Regel prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 114°. In ätzenden Alkalien ist sie leicht löslich. Die verdünnte schwefelsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit einen intensiven, schön rothgelben Farbstoff; kohlensaures Natron fällt aus der gelben Lösung einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag. Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt in der kalten alkoholischen Lösung des Oxyhydromethylchinolins eine tiefbraune Fällung, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet dunkelbraune Flocken ab; ein Ueberschuss von Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelschwarzbraun; Eisenvitriol bringt in der alkoholischen Lösung der Methylbase eine dunkelrothe, vergängliche Färbung hervor. Ferrocyankalium erzeugt selbst in sehr verdünnter, saurer Lösung der Methylbase einen fast farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und daraus in kleinen, bläulichgrünen Nädelchen krystallisirt.

Salze. Das salzsaure *o*-Oxyhydromethylchinolin: $C_{10}H_{13}NO.HCl + H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und wird beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in farblosen, glänzenden, monoklinen

[1]) O. Fischer, Ber. (1883) **16**, 714; D. R.-P. Nr. 21150 vom 1. März 1882 ab; erloschen. — [2]) Krystallmessung s. Ber. (1883) **16**, 714.

Krystallen [1]) erhalten. Die neutrale Lösung wird durch schwache Oxydationsmittel, wie Chloranil, in alkoholischer Lösung bläulichroth gefärbt. Das Salz kam früher unter dem Namen Kairin in den Handel und diente kurze Zeit als Mittel gegen Fieber. Auf Grund eines von O. Fischer in München genommenen Patentes [2]) wurde das Kairin von den Farbwerken, vormals Meister, Lucius & Brüning fabrikmässig dargestellt. Die Fabrikation ist jetzt aufgegeben; das betreffende Patent ist erloschen. Das Sulfat bildet leicht lösliche Prismen, das Pikrat krystallisirt in grünlichgelben Täfelchen, die in Wasser schwer löslich sind.

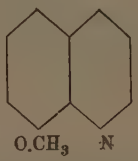
o-Oxyhydroäthylchinolin [3]): $C_{11}H_{15}NO$ =



wird durch Erhitzen von *o*-Oxyhydrochinolin mit der berechneten Menge Jodäthyl auf 50 bis 60° oder besser mit 1 Mol. Brommethyl auf 120° erhalten. Es krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in monoklinen Prismen [4]), die bei 76° schmelzen. Es ist sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Holzgeist, Benzol oder Aether löslich. Eine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt, durch Eisenvitriol werden dunkle, schwarzgrüne Flocken abgeschieden. Natriumnitrit erzeugt in der angesäuerten Lösung einen intensiv gelben Farbstoff.

Das salzsaure Salz (Kairin A) ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rhombischen Prismen [5]). Sein Geschmack ist anfangs kühlend salpeterartig, später bitter. Eine verdünnte wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchloridlösung eine rasch verschwindende violette Reaktion, mehr Eisenchlorid erzeugt eine tiefbraune Färbung, in koncentrirter Lösung einen dunkel braunschwarzen Niederschlag. Kaliumdichromat liefert in verdünnter neutraler Lösung zuerst eine dunkle Färbung; nach wenigen Sekunden scheidet sich alsdann ein schwer löslicher, tief dunkelvioletter Farbstoff ab, der sich in Alkohol mit mauveïnähnlicher Farbe löst.

o-Chinanisol: $C_{10}H_9NO$ =



Das *o*-Chinanisol oder *o*-Methoxychinolin entsteht durch Erhitzen von Jodmethyl mit dem Kalisalz des *o*-Oxychinolins [6]) und

[1]) Krystallmessung s. Ber. (1883) **16**, 716. — [2]) D. R.-P. Nr. 21150 vom 1. März 1882 ab. — [3]) O. Fischer, Ber. (1883) **16**, 717; O. Fischer und E. Renouf, Ber. (1884) **17**, 756. — [4]) Krystallmessung s. Ber. (1884) **17**, 757. — [5]) Krystallmessung s. Ber. (1884) **17**, 758. — [6]) Bedall und O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 2570.

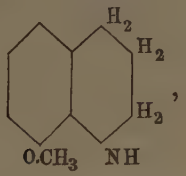
bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemenge von *o*-Nitroanisol und *o*-Anisidin [1]).

Darstellung. Erhitzt man gleiche Moleküle *o*-Oxychinolin, Jodmethyl und Aetzkali in Holzgeistlösung am Rückflusskühler zum Sieden, so tritt bald eine lebhafte Reaktion ein; die Lösung färbt sich intensiv roth und scheidet Jodkalium ab. Nachdem der Geruch nach Jodmethyl verschwunden, destillirt man den Holzgeist ab, versetzt mit Natronlauge und erschöpft mit Aether. Dabei bleibt etwas unverändertes Oxychinolin und das Jodmethylat des Methoxychinolins im alkalischen Rückstande. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers das Chinanisol als ein dickflüssiges, meist grünlich gefärbtes Oel.

Das *o*-Chinanisol bildet ein fast farbloses, bei 265 bis 268° siedendes Oel, welches mit den Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *o*-Hydrochinanisol.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_{10}H_9NO.HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Das Pikrat entsteht beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Base als gelber, krystallinischer, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln oder schmalen Blättchen. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, gelben Nadeln.

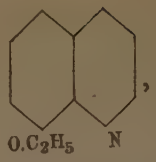
o-Methoxychinolintetrahydrür [2]): $C_{10}H_{13}NO$ =



entsteht durch Reduktion des *o*-Chinanisols mit Zinn und Salzsäure. Dabei scheidet sich das schwer lösliche Zinndoppelsalz aus. Man erwärmt das letztere mit Natronlauge und extrahirt wiederholt mit Aether oder Ligroïn. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Methoxychinolintetrahydrür als dickes Oel zurück. Mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat wird es roth gefärbt. Natriumnitrit verwandelt das schwefelsaure Salz in eine bei 80° schmelzende Nitrosoverbindung.

---

[1]) Skraup, Ber. (1882) **15**, 2373. — [2]) Bedall und O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 2571.

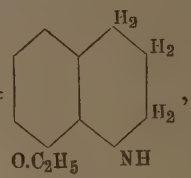
o-Aethoxychinolin[1]): $C_{11}H_{11}NO =$ 

,

bildet sich durch Kochen von *o*-Oxychinolin in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl bei Gegenwart von Aetzkali am Rückflusskühler. Nach beendigter Reaktion wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und das Aethoxychinolin mit Aether ausgezogen (Ausbeute 80 Proc.).

Die Base siedet unter 718 mm Ba. bei 285 bis 287° und geht dabei als ein dickes, helles Oel über, welches in der Winterkälte zu blätterigen Krystallen erstarrt. Mit den Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. Durch Zinn und Salzsäure geht es in das *o*-Aethyloxyhydrochinolin über.

Das Chlorhydrat, Sulfat und Oxalat sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das in Wasser und Alkohol schwer lösliche Pikrat bildet schwefelgelbe, bei 180 bis 181° schmelzende Nadeln.

o-Aethyloxyhydrochinolin[2]): $C_{11}H_{15}NO =$ 

,

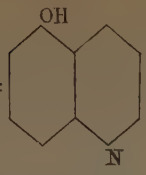
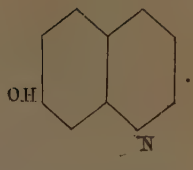
wird durch Reduktion von *o*-Aethyloxychinolin mit Zinn und Salzsäure dargestellt und aus der alkalisch gemachten Lösung mit Aether extrahirt.

Es siedet bei 275 bis 276° (715 mm Ba.). Salpetrige Säure führt es in ein bei 113° schmelzendes Nitrosoderivat über. Durch Jodmethyl entsteht das bei 269 bis 270° (716 mm Ba.) siedende Aethyloxyhydromethylchinolin; in analoger Weise wird mit Bromäthyl das bei 266 bis 268° (716 mm Ba.) siedende *o*-Aethyloxyhydroäthylchinolin (Aethylkairin) gebildet.

Das salzsaure Salz ist in Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Prismen. Das Oxalat krystallisirt aus wenig Wasser in farblosen, würfelähnlichen Krystallen. Das Sulfat bildet flache Nadeln, die in Wasser leicht, in Schwefelsäure schwerer löslich sind. Das Pikrat löst sich sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt in orangegelben Prismen.

---

[1]) O. Fischer, Ber. (1883) **16**, 717; O. Fischer und E. Renouf, Ber. 1884) **17**, 759. — [2]) Ber. (1883) **16**, 718; (1884) **17**, 759.

m-Oxychinolin: C_9H_7NO =  oder  .

Diese Base entsteht durch Schmelzen der *m*-Chinolinsulfosäure mit Aetzkali [1]). Da das *m*-Oxychinolin mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich daher in dieser Beziehung von dem isomeren *α*-Oxychinolin unterscheidet, so ist es nicht nothwendig, die *m*-Chinolinsulfosäure vorher in reinem Zustande darzustellen. Dasselbe *m*-Oxychinolin bildet sich ferner beim Erhitzen des *m*-Amidophenols mit *m*-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure [2]) (Ausbeute 25 Proc.).

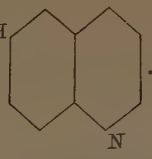
Das *m*-Oxychinolin bildet bei 224 bis 228° (nach Riemerschmied) oder bei 235 bis 238° (nach Skraup) unter Zersetzung schmelzende Prismen. In Wasser, Aether, Ligroïn ist es sehr schwer, in Alkohol, Holzgeist und Benzol leicht löslich. Es löst sich zum Unterschiede von *o*-Oxychinolin leicht in warmer Sodalösung, kann dieser Lösung jedoch durch Aether wieder entzogen werden. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief braunroth. Jodmethyl verwandelt es in einen bei 275° (bei 720 mm Druck) siedenden Methyläther: $C_{10}H_9NO$, welcher mit einer gleich zusammengesetzten Base aus Chinin [3]) identisch zu sein scheint. Durch Zinn und Salzsäure wird das Oxychinolin in das bei 116 bis 117° schmelzende *m*-Oxytetrahydrochinolin verwandelt. Hieraus entsteht mit Jodäthyl ein bei 73° schmelzendes *m*-Oxytetrahydroäthylchinolin, welches dem Kairin ähnliche Eigenschaften besitzt. Durch Erhitzen von *m*-Oxychinolin mit Chlorzinkammoniak entsteht das bei 109 bis 110° schmelzende *m*-Amidochinolin.

Salze des *m*-Oxychinolins. Das salzs. Salz: $C_9H_7NO.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und krystallisirt in gelb gefärbten Nadeln. Das Platindoppelsalz enthält nach Skraup 2 Mol. H_2O, nach Riemerschmied 4 Mol. H_2O. — Pikrat hellgelbe, unter Zersetzung bei 244 bis 245° schmelzende Nädelchen.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 1979; (1883) 16, 721. — [2]) Ber. (1882) 15, 2375; D. R.-P. Nr. 14976 vom 16. Februar 1881. — [3]) Ber. (1879) 12, 2093.

p-Oxychinolin: C_9H_7NO =



Nach Skraup[1]) entsteht die Base durch Kochen von *p*-Amidophenol mit *p*-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure. Nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) entsteht sie durch Schmelzen von *p*-Chinolinsulfosäure mit 2 bis 3 Thln. Aetznatron. Happ[3]) stellte sie auf dieselbe Weise dar. Weidel[4]) gewann sie aus β-Oxycinchoninsäure.

Das *p*-Oxychinolin ist sehr schwer in Wasser und Aether, noch schwieriger in Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol löslich, und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, spröden, bei 193° schmelzenden Prismen. Es siedet über 360°. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. In Säuren und Alkalien, auch in Barytwasser ist es löslich. Mit Eisenchlorid giebt es in alkoholischer Lösung eine schwach gelbliche Färbung, mit Eisenvitriol keine Reaktion. Die Acetylverbindung: $C_9H_6NO.C_2H_3O$, schmilzt bei 36 bis 38° und siedet bei 298°. Die Benzoylverbindung bildet feine, weisse, in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure fast unlösliche Nadeln, die bei 230 bis 231° schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure geht das *p*-Oxychinolin in eine Hydroverbindung über. Durch Jodmethyl und Aetzkali wird es in *p*-Chinanisol verwandelt.

Salze. Das Chlorhydrat: $C_9H_7NO.HCl + H_2O$, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und koncentrirter Salzsäure löslich. — Das Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. — Das Pikrat bildet goldglänzende bei 235 bis 236° schmelzende Nadeln.

Parachinanisol: $C_{10}H_9NO$.

Dieser Körper wird nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[5]) in Ludwigshafen durch Behandeln von *p*-Amidoanisol mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von *p*-Nitroanisol oder einem anderen Nitrokörper, z. B. Nitrobenzol oder Nitrophenol, erhalten. Genauere Angaben wurden über denselben später von Skraup gemacht.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 2374; D. R.-P. Nr. 14976 vom 16. Februar 1881. — [2]) D. R.-P. Nr. 26430 vom 3. August 1883 ab. — [3]) Ber. (1884) **17**, 193. — [4]) Monatshefte **2**, 575. — [5]) D. R.-P. Nr. 28324 vom 11. November 1883 ab. (Zusatz zum D. R.-P. Nr. 14976 vom 16. Februar 1881); vergl. Skraup, Monatsh. f. Ch. **6**, 760 bis 784; Ber. (1885) **18**, Ref. 631.

Darstellung. 1 kg *p*-Amidoanisol, 0,8 kg *p*-Nitroanisol, 5 kg Glycerin von 1,25 specif. Gewicht und 2,8 kg Schwefelsäure von 1,848 specif. Gewicht werden gemischt und in einem mit Rückflusskühler versehenen Destillationsgefässe längere Zeit auf 140 bis 150° erwärmt. Bei weiterem Steigen der Temperatur auf 155° vollzieht sich die Reaktion, welche durch Aufhörenlassen der Wärmezufuhr unter Umständen gemässigt werden muss. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaktion beendigt. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt durch Kochen den unverbrauchten Nitrokörper ab, übersättigt sodann den sauren Destillationsrückstand mit Aetznatron in geringem Ueberschuss und erhält daraus das gebildete Chinanisol durch Destillation im Wasserdampfstrome. Das Destillat enthält die neue Base in wässeriger Lösung, woraus dieselbe nach dem Absättigen mit Salzsäure durch Eindampfen als salzsaures Salz erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung des Chinanisols fällt man dasselbe durch Versetzen seiner verdünnten salzsauren Lösung mit einer Lösung von Kaliumdichromat als schwer lösliches chromsaures Salz. In Spuren beigemengte andere Basen, z. B. Anisidin, werden dabei oxydirt. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man die aus dem Chromat mit Alkali in Freiheit gesetzte Base in völlig reinem Zustande.

Das Parachinanisol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige Flüssigkeit von schwachem Chinolingeruch, welche bei 304 bis 305° (740 mm) siedet. Dasselbe ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben. Die wässerigen Lösungen seiner Salze zeigen eine blaue Fluorescenz, ähnlich den Lösungen der Chininsalze. Mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, werden sie grün gefärbt, dann grün gefällt, ähnlich wie unter denselben Umständen Chininsalze. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in die Tetrahydroverbindung (Thallin) über.

Das salzsaure Parachinanisol: $C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso das Sulfat; schwer löslich ist das Tartrat und das saure Oxalat. Das Pikrat ist eine in Wasser beinahe unlösliche Verbindung, welche als hellgelber Niederschlag beim Vermischen verdünnter Lösungen von Pikrinsäure und der Base erhalten wird. Beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Chinanisol und Chlorzink erhält man die Chlorzinkdoppelverbindung dieser Base in feinen Nadeln, die namentlich in stark salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind.

Tetrahydroparachinanisol[1]): $C_9H_{10}N(O.CH_3)$.

Diese Base, deren Salze als Thallin in den Handel kommen, entsteht durch Behandlung von Parachinanisol mit Wasserstoff *in statu nascendi*.

Darstellung. Nach dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik verfährt man in folgender Weise. 4 kg granulirtes Zinn,

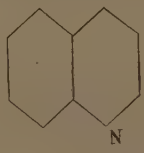
[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 30426 vom 18. Juni 1884 ab; G. Vulpius, Arch. Pharm. 222, 840; Ber. (1885) 18, Ref. 72, 631.

15 kg Salzsäure vom specif. Gewicht 1,14 und 1 kg *p*-Chinanisolchlorhydrat werden auf dem Wasserbade 8 bis 10 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion in der Regel vor sich gegangen. Das Ende derselben wird daran erkannt, dass aus der klaren Lösung das schwer lösliche Zinndoppelsalz der neuen Base sich auszuscheiden beginnt und dass dieses auch bei fortgesetztem Erwärmen nicht wieder gelöst wird. Beim Erkalten wird es in schönen, weissen, tafelförmigen Krystallen nahezu vollständig abgeschieden. Durch Behandeln des so erhaltenen Zinndoppelsalzes mit Zink wird daraus die Zinkdoppelverbindung gewonnen. Man nimmt hierzu nicht mehr Wasser als nöthig ist, um das entstehende Zinkdoppelsalz in der Hitze in Lösung zu halten; dasselbe krystallisirt dann beim Erkalten in weissen Nadeln rein aus. Durch Zersetzen dieser Verbindung mit Alkali im Ueberschuss wird daraus die freie Base gewonnen; dieselbe scheidet sich in der Form von Oel ab, das beim Erkalten zu harten, wenig gelblich gefärbten Krystallen erstarrt.

Die Base ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, schwierig in Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Aether oder Benzol und krystallisirt in dicken, bei 42 bis 43° schmelzenden Prismen. Sie siedet bei 283° (735 mm). Die Lösung ihrer Salze wird durch Oxydationsmittel intensiv grün gefärbt. Die Acetylverbindung bildet bei 46 bis 47° schmelzende Prismen.

Salze. Die Salze des Tetrahydroparachinanisols, besonders das Sulfat: $(C_{10}H_{13}NO)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, und Tartrat, werden unter dem Namen Thallin in den Handel gebracht und als kräftig fiebervertreibende Mittel empfohlen. Die genannten beiden Salze bilden weisse feine Krystalle. Das Sulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 5 Thln. Wasser zu einer Flüssigkeit, welche sich am Licht bräunt. Von Alkohol wird es weniger, von Aether oder Chloroform kaum aufgenommen. Das Tartrat löst sich bei 15° in 10 Thln. Wasser. Eisenchlorid färbt selbst noch überaus verdünnte (1 : 100000) Lösungen der Thallinsalze grün.

Karbostyril[1]: C_9H_7NO =



Dieses Oxychinolin entsteht durch Erhitzen von Monochlorchinolin (Schmelzp. 38°, Siedep. 267°) mit Wasser auf 120°, durch Reduktion von *o*-Nitrozimmtsäureäther neben einem Oxykarbostyril und durch Oxydation von Chinolin mit unterchloriger Säure.

Darstellung. P. Friedländer und H. Ostermaier beschreiben die Gewinnung des Karbostyrils wie folgt. Ortho-nitrozimmtsäureäther wird in Portionen von 30 bis 40 g mit einem Ueberschuss von koncentrirtem, alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden in starkwandigen Soda-

[1]) Ber. (1881) **14**, 1916; (1882) **15**, 332, 1421, 2103, 2147, 2680; (1885) **18**, 1528, 3295; (1886) **19**, 53.

wasserflaschen im Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Theil des Oxykarbostyrils als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltriren und Zersetzen mit Säuren direkt rein erhalten werden. Die alkoholische, durch ausgeschiedenen Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter heisser Natronlauge ausgezogen. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyril in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, während sich Oxykarbostyril erst auf Zusatz von Schwefelsäure abscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Das Karbostyril ist kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden, bei 199° schmelzenden Nadeln. Es ist eine schwache Säure, die mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden Salze bildet, welche schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen Isatin und Karbostyrilsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NH.C(OH)_2.CO_2H\end{cases}$. Phosphorchlorid verwandelt es in Monochlorchinolin.

Das bei obiger Darstellungsmethode entstehende Oxykarbostyril: $C_9H_7NO_2$, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als Karbostyril und bildet aus Wasser farblose, bei 190,5° schmelzende Blättchen. Es ist eine starke einbasische Säure, welche kohlensaure Salze zersetzt. Charakteristisch ist die intensive Rothfärbung, welche beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure auftritt. Reduktionsmittel liefern Karbostyril, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht *o*Nitrobenzoësäure.

Oxymethylchinoline.

Die bisher dargestellten Oxymethylchinoline sind sowohl Abkömmlinge der Toluchinoline als auch des Chinaldins.

Oxy-*o*-toluchinolin[1]): $C_9H_6(CH_3)NO$.

Beim Verschmelzen der durch Behandlung des Orthotoluchinolins mit rauchender Schwefelsäure bei 90° entstehenden Orthotoluchinolinsulfosäure mit Natronhydrat entsteht ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxytoluchinolin. Dasselbe kann auch auf folgendem Wege aus Orthotoluchinolin erhalten werden. Orthotoluchinolin giebt mit Salpeterschwefelsäure ein bei circa 86° schmelzendes Nitroderivat; dieses liefert einen bei 78° schmelzenden Amidokörper. Letzterer wird durch Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung und darauf folgendes Kochen in ein bei 238° schmelzendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxyorthotoluchinolin verwandelt. Aus diesem wird

---

[1]) D. R.-P. Nr. 29123 vom 8. Juni 1883 ab.

nach den oben für das entsprechende Paratoluchinolinderivat beschriebenen Methoden Oxyhydromethyl- oder äthylorthotoluchinolin dargestellt. Dieselben geben mit oxydirenden Agentien, wie Eisenchlorid oder chromsaures Kali, violettrothe bis braune Färbungen; ihre chromsauren Salze sind in koncentrirter Salzsäure schwer löslich. Das Oxyhydroorthotoluchinolin schmilzt bei 157°.

Oxy-*p*-toluchinolin[1]): $C_9H_6(CH_3)NO$.

Paratoluchinolin giebt eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure. Beim Schmelzen mit Natronhydrat liefert dieselbe ein bei 95 bis 96° schmelzendes Oxyderivat, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit Reduktionsmitteln behandelt, liefert es ein bei 167 bis 168° schmelzendes Oxyhydromethylchinolin, das mit Bromäthyl oder durch Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Aethylalkohol in ein Oxyhydroäthylmethylchinolin verwandelt wird. Dasselbe schmilzt bei 87,5° und krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Das salzsaure Salz ist in koncentrirter Salzsäure schwer löslich.

Derselbe Körper wird erhalten bei der Reduktion des Oxyparatoluchinolinbromäthyls mit Zinn und Salzsäure.

Das Oxyhydromethylparatoluchinolin wird in analoger Weise erhalten unter Anwendung von Jodmethyl statt Bromäthyl. Es besitzt analoge Eigenschaften wie der beschriebene homologe Körper.

Oxychinaldine.

Zur Darstellung von Oxychinaldinen kann man entweder von den Chinaldinsulfosäuren[2]) ausgehen und die letzteren mit Alkali verschmelzen oder von den Amidochinaldinen[3]) und diese mit salpetriger Säure zersetzen. Oxychinaldine können ferner durch Behandeln von Amidophenolen[4]) mit Paraldehyd, roher Salzsäure und Chloraluminium dargestellt werden. Zu diesem Zwecke werden z. B.:

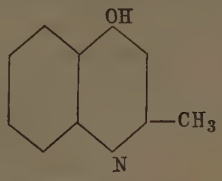
115	Thle.	Amidophenol,
180	„	Paraldehyd,
250	„	rohe Salzsäure,
2 bis 5	„	Chloraluminium

etwa sechs Stunden gekocht, die Masse wird mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und mit Soda genau neutralisirt. Die entstandene Base scheidet sich aus und wird durch Destilliren gereinigt.

---

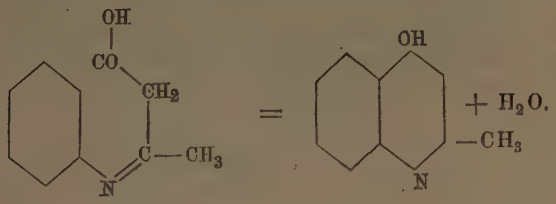
[1]) D. R.-P. Nr. 29123 vom 8. Juni 1883 ab. — [2]) D. R.-P. Nr. 24317. — [3]) D. R.-P. Nr. 29123. — [4]) D. R.-P. Nr. 24317.

Die nach dem einen oder anderen dieser Verfahren erhaltenen Oxychinaldine enthalten die Hydroxylgruppe im Benzolreste und sind feste, unzersetzt destillirbare Basen [1]), von denen das *o*-Oxychinaldin bei 74° schmilzt und bei 266 bis 267° siedet, das *p*-Oxychinaldin bei 213°, das β-Oxychinaldin bei 232 bis 234° schmilzt. Sie zeigen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Oxychinoline und liefern Methyläther, Aethyläther und Reduktionsprodukte, welche sich ganz ähnlich wie die analogen Oxychinolinderivate verhalten.

γ-Oxychinaldin [2]): $C_{10}H_9NO =$ 

Wird ein Gemisch von gleichen Molekülen Anilin und Acetessigester 4 bis 5 Stunden im Rohre auf 150 bis 160° erhitzt, und die erhaltene Reaktionsmasse zunächst auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, dann in eine Kältemischung gebracht, so erhält man Krystalle der Phenyl-β-imidobuttersäure: $C_6H_5.N = C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$.

Dieselbe wird durch Waschen mit Benzol-Ligroïn von der anhängenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroïn gereinigt. Trägt man die Säure in koncentrirte Schwefelsäure ein und lässt das Gemenge mehrere Stunden in der Kälte stehen, so bildet sich glatt γ-Oxychinaldin:



(Phenyl-β-imidobuttersäure) (γ-Oxychinaldin).

Die Bildung von Oxychinaldin kann auch durch Erhitzen von Phenyl-β-imidobuttersäure mit Salzsäure von 30 Proc. im Rohre auf 120° geschehen. Nach beendigter Kondensation verdünnt man mit Wasser und setzt Natronlauge bis zur vollständigen Neutralisation zu. Es fällt das Oxychinaldin als ein dicker Niederschlag aus, der

[1]) Ber. (1884) **17**, 1705. — [2]) Knorr, Ber. (1883) **16**, 2593; (1884) **17**, 540.

durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren mit Alkali rein weiss erhalten wird.

Das Oxymethylchinolin ist schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 222° und destillirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt über. Es ist gleichzeitig Base und Säure, jedoch wird es schon durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub geht es in Chinaldin über.

In analoger Weise wie das Anilin kondensiren sich andere primäre Basen mit Acetessigester und liefern entsprechende Oxychinaldine. Es schmelzen die Basen aus:

o-Toluidin	bei	185°
p-Toluidin	„	245°
β-Naphtylamin	„	286°.

Oxynaphtochinolin.

Nach dem D. R.-P. Nr. 26430 (vom 3. August 1883) der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning geschieht die Darstellung eines Oxynaphtochinolins in folgender Weise:

100	Thle.	Alphanaphtylaminsulfosäure,
200	„	Glycerin,
200	„	koncentrirte Schwefelsäure,
50	„	Nitrobenzol

werden vier bis sechs Stunden im Oelbade auf 140 bis 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt und von der ungelöst gebliebenen Alphanaphtochinolinsulfosäure abfiltrirt. Dieselbe wird durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali von unveränderter Alphanaphtylaminsulfosäure befreit und durch mehrmaliges Lösen in Soda und Ausfällen mit Säuren gereinigt.

Sie ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln.

Mit Natronhydrat verschmolzen, liefert sie ein bei 270 bis 275° schmelzendes Oxynaphtochinolin.

Dioxydihydrochinolin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH)-CH_2\\ \quad\quad\quad\

Darstellung. 2 Thle. *o*-Nitrophenylmilchsäure werden in Wasser (oder anderen indifferenten Lösungsmitteln) aufgelöst und unter Umrühren zu einem Gemenge von 16 Thln. Eisenvitriol und nicht zu viel überschüssigem Ammoniak gegeben. Die Reduktion findet schon in der Kälte statt, kann aber durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Eisenoxydhydrat und die Flüssigkeit bei nicht zu hoher Temperatur abgedunstet. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Dioxydihydrochinolin aus und wird durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Das Dioxydihydrochinolin krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in schönen Prismen. Der wasserfreie Körper schmilzt bei 149 bis 150°. Er schmeckt salzig und bitter. Beim Behandeln mit Säuren und Alkalien, beim Kochen seiner wässerigen Lösung, sowie beim Schmelzen geht er in Karbostyril über.

Sulfosäuren der Phenole.

Phenolmonosulfosäuren[1]): $C_6H_4(OH)SO_3H$. Alle drei Modifikationen sind bekannt. Wie schon S. 546 erwähnt wurde, geht das Phenol (1 Thl.) mit gewöhnlicher Schwefelsäure (1 Thl.) und bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil in *o*-Phenolsulfosäure über. Bei höherer Temperatur wird jedoch *p*-Phenolsulfosäure erzeugt, und entsteht letztere auch beim Erhitzen der schon gebildeten Orthoverbindung. Die Säuren lassen sich durch Ueberführen in die Kalisalze und fraktionirte Krystallisation derselben trennen. Hierbei scheidet sich zunächst das Salz der Parasäure in sechsseitigen Tafeln ab. Aus den Mutterlaugen wird das Salz der Orthosäure in langen, flachen Nadeln (mit 2 Mol. H_2O) erhalten. Das Kalisalz der *m*-Phenolsulfosäure wird beim Schmelzen der *m*-Benzoldisulfosäure mit 2 bis 3 Thln. Kali bei 170 bis 180° erhalten. Es bildet (mit 1 Mol. H_2O) schuppige Massen.

Anisidinsulfosäuren: $C_6H_3\begin{cases}O.CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$,

wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) nach zwei Methoden dargestellt.

Darstellung. 1. 1 kg Anisidin wird mit 4 kg Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine

---

[1]) Kekulé, Zeitschr. (1867) N. F. 3, 197; Barth und Senhofer, Ber. (1876) 9, 969. Ueber Nitrophenolsulfosäuren und Amidophenolsulfosäuren vergl. besonders Jul. Post, Ann. (1880) 205, 33 ff. — [2]) D. R.-P. Nr. 12451 vom 3. Januar 1879 ab.

Probe sich klar in Wasser löst. Die Gesammtmenge wird dann in Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure in üblicher Weise als Gyps entfernt und durch Zusatz von kohlensaurem Natron das Natronsalz der Anisidinsulfosäure dargestellt.

2. 1 kg anisolsulfosaures Natron wird in 2 kg Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht nach und nach unter Vermeidung zu starker Erhitzung eingetragen. Die krystallinisch sich ausscheidende Nitrosäure wird von der überschüssigen Salpetersäure mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Durch die üblichen Reduktionsmethoden, wie z. B. vermittelst Zinn und Salzsäure, wird daraus die Anisidinsulfosäure dargestellt.

Naphtolsulfosäuren.

Sulfosäuren des α-Naphtols und β-Naphtols wurden bereits im Jahre 1869 von L. Schäffer[1]) dargestellt und näher studirt. Schäffer isolirte aus dem Sulfurirungsprodukt der beiden Naphtole nur je eine Monosulfosäure und beschrieb deren Eigenschaften und Salze. Beide Verbindungen werden daher öfters als Schäffer'sche α-Naphtolsulfosäure und Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure bezeichnet. Im folgenden Jahre (1870) erhielt Maikopar[2]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Aethyläther des α-Naphtols und β-Naphtols und Aethylirung der Naphtolsulfosäuren Sulfosäuren der Aethylnaphtyläther. Jedoch erst fast ein Decennium später, nach der Einführung der Azofarbstoffe, gewannen die Naphtolsulfosäuren grössere Bedeutung. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Naphtole wurde sehr eingehend untersucht, und resultirte aus diesen mit Erfolg angestellten Beobachtungen die grosse Verwendungsfähigkeit mehrerer Naphtolsulfosäuren in der Farbentechnik. Die Resultate dieser Versuche sind zum grössten Theil in einer Reihe von Patentschriften niedergelegt, welche im Folgenden in ausführlicher Weise benutzt sind. Dabei muss jedoch betont werden, dass die daselbst mitgetheilten Angaben nicht immer der wünschenswerthen Genauigkeit Rechnung tragen. Für die wissenschaftliche Durcharbeitung dieses Gebietes, welche sehr dankenswerth für Theorie und Praxis wäre, bleibt hier noch sehr Viel zu thun übrig.

Der Specialbeschreibung der Naphtolsulfosäuren sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt. Die Naphtole verhalten sich gegen koncentrirte Schwefelsäure in der Art, dass sie zunächst, analog wie die Alkohole der Fettreihe, in Naphtylschwefelsäuren: $C_{10}H_7.O.SO_3H$, übergehen, welche erst bei weiterer Einwirkung

---

[1]) J. pr. Ch. (1869) **106**, 465; Ann. (1869) **152**, 293. — [2]) Zeitschr. 1870, 366; Jahresb. 1870, 752.

der Schwefelsäure in Naphtolsulfosäuren umgewandelt werden. Naturgemäss entstehen dabei zunächst Naphtolmonosulfosäuren; jedoch treten auch hier schon isomere Verbindungen auf, deren Mengenverhältnisse von der Menge oder Stärke der angewendeten Schwefelsäure, von der Temperatur oder Zeitdauer der Einwirkung beeinflusst werden. Durch weiteres Sulfuriren bilden sich Naphtoldisulfosäuren, auch wieder in verschiedenen Modifikationen, schliesslich Naphtoltrisulfosäuren. Da nun die Verwendungsfähigkeit dieser Verbindungen zu der Darstellung von Azofarbstoffen oder anderen Produkten der Farbenindustrie sehr wesentlich von der Anzahl und Stellung der Sulfogruppen abhängt, so muss der Sulfurirungsprocess sehr gewissenhaft überwacht werden, um die höchst mögliche Ausbeute an der gewünschten Sulfosäure zu erzielen.

Sulfosäuren des α-Naphtols.

Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure (2 Thle.) auf α-Naphtol (1 Thl.) bei der Temperatur des gelinde erwärmten Wasserbades erhielt Schäffer[1]) ein Sulfurirungsprodukt, aus welchem er eine α-Naphtomonosulfosäure isolirte und näher durch die Darstellung und Beschreibung ihrer Salze charakterisirte. Diese Säure ist vermuthlich mit derjenigen α-Naphtolsulfosäure identisch, welche im Jahre 1882 Claus und H. Oehler[2]) in der Weise erhielten, dass sie 1 Thl. α-Naphtol mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade (Dampfbade?) erwärmten. Unter diesen Bedingungen soll nach denselben Chemikern immer nur eine α-Naphtol-monosulfosäure gebildet werden. Nach ihren Untersuchungen ist sie die α-Sulfosäure des α-Naphtols (vergl. unten).

Weitere Beobachtungen über das Verhalten von α-Naphtol gegen Schwefelsäure theilte H. Baum[3]) in einem Patentgesuche mit, welches am 13. September 1883 ausgelegt wurde. Danach erhält man bei der Behandlung von α-Naphtol mit dem doppelten Gewicht koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure, gleichgültig bei welcher Temperatur, ein Gemenge von Sulfosäuren, welches mit Diazokörpern nur theilweise reagirt und Azofarben liefert. Dieses kommt daher,

[1]) J. pr. Ch. (1869) **106**, 465; Ann. (1869) **152**, 293. — [2]) Ber. (1882) **15**, 312. — [3]) Patentblatt 1883, Nr. 38. Verfahren zur Darstellung und Trennung zweier α-Naphtolmonosulfosäuren und zur Gewinnung von Farbstoffen aus denselben; Monit. scientif. 1883, 1122.

dass das α-Naphtol — zum Unterschiede von β-Naphtol — eine sehr schwer zersetzliche α-Naphtylschwefelsäure: $C_{10}H_7.O.SO_3H$, liefert, welche bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure in eine α-Naphtoldisulfosäure[1]) übergeht, welche zur Darstellung von Azofarben unbrauchbar ist. Die Bildung der α-Naphtylschwefelsäure wird jedoch vermieden, wenn man die Sulfurirung des α-Naphtols in Eisessig vornimmt. Baum empfiehlt, gleiche Theile α-Naphtol und Eisessig auf 60 bis 70° zu erwärmen und in das Gemisch die theoretische Menge Schwefelsäure in Form einer hochgrädigen rauchenden Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin einzutragen. Unter diesen Bedingungen entstehen zwei isomere α-Naphtolmonosulfosäuren, welche mit Diazoverbindungen die theoretisch berechnete Menge an Azofarbstoffen liefern. Diese beiden Säuren lassen sich durch die Barytsalze trennen. Die neue Säure liefert ein in kaltem Wasser unlösliches Salz, während das Salz der von Schäffer entdeckten Säure in Lösung bleibt. Baum hebt bei dieser Gelegenheit hervor, dass mit der letzteren Säure diejenige α-Naphtolsulfosäure identisch ist, welche Nevile und Winther[2]) im Jahre 1880 durch Kochen der Diazoverbindung aus Naphtionsäure mit Wasser oder besser mit verdünnter Schwefelsäure oder starker Salzsäure erhalten haben. Die nach dem obigen Verfahren von Baum erhaltene neue Säure wurde neuerdings von Claus und Knyrim[3]) näher untersucht.

Inzwischen wurde dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim ein Patent[4]) ertheilt, welches weitere Angaben über α-Naphtolsulfosäuren enthält. Nach diesem Patent ist von der Schäffer'schen, in der Wärme sich bildenden α-Naphtolsulfosäure verschieden eine α-Naphtolsulfosäure, welche sich neben der Schäffer'schen Säure bildet, wenn α-Naphtol in ganz kalt gehaltene, schwach rauchende oder doch aus reinem Monohydrat bestehende Schwefelsäure eingetragen wird. Das Patent Nr. 26012 sagt weiter:

„Gleichfalls von der Schäffer'schen Säure verschieden ist eine Säure, welche erhalten wird, wenn die Diazoverbindung der durch Sulfuriren von Naphtylamin erhaltenen Piria'schen Naphtionsäure durch Kochen mit angesäuertem Wasser zersetzt wird. (Der Schäffer'schen Naphtolsulfosäure entspricht eine von der Piria'schen verschiedene Naphtylaminsulfosäure.) Die Salze der Schäffer'schen Säure sind wenig oder gar nicht in Alkohol löslich, die der aus Piria'scher Naphtionsäure entstehenden Naphtolsulfosäure,

---

[1]) Diese Verbindung ist demnach wohl eine Sulfosäure der α-Naphtylschwefelsäure. — [2]) Ber. (1880) **13**, 1949. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2924. — [4]) D. R.-P. Nr. 26012 vom 27. Februar 1883 ab.

speciell das Natriumsalz, sind mit grösster Leichtigkeit in Alkohol löslich. Auf dieser Verschiedenheit beruht eine einfache Trennungsmethode beider Säuren. Dieselben werden nach bekannten Verfahren in Natriumsalze verwandelt und durch Auskochen mit Alkohol in einen unlöslichen Antheil (Salz der Schäffer'schen Säure) und einen löslichen Antheil (Salz der der Piria'schen Naphtionsäure entsprechenden Säure) geschieden. Ganz besonders verschieden ist das Verhalten genannter Naphtolmonosulfosäuren gegen Diazoverbindungen. Während durch Einwirkung dieser letzteren auf die Schäffer'sche Säure orangerothe und braune Farbstoffe sich bilden, entstehen aus den Monosulfosäuren, welche aus Alphanaphtol in der Kälte, sowie aus der Piria'schen Naphtionsäure zu erhalten sind, ponceau- bis kirschrothe Farbstoffe."

Wenn schon die Monosulfosäuren des α-Naphtols, wie aus dem Obigen hervorgeht, noch durchaus ungenügend untersucht sind, so gilt dieses noch mehr von den Polysulfosäuren. Claus und Oehler[1]) erwähnen flüchtig, dass bei der längeren Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtol in der Wärme sich (eine oder mehrere?) Disulfosäuren bilden. In einem Patent von Leo Vignon und Co. (s. u.) wird die Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure näher beschrieben. Eine Nitroso-α-naphtoldisulfosäure wurde von C. A. Seltzer erhalten (s. u.). Besser ist die α-Naphtoltrisulfosäure untersucht worden, welche nach dem D. R.-P. Nr. 10785 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch längeres Sulfuriren von α-Naphtol mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure gebildet wird.

α-Naphtol-α-sulfosäure[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) & = CH \\ [2]C(SO_3H) & = CH\end{cases}$,

Die Säure wurde zuerst von Schäffer erhalten.

Darstellung. 1 Thl. α-Naphtol und 2 Thle. koncentrirte Schwefelsäure werden so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das α-Naphtol vollständig umgewandelt ist und eine Probe des Reaktionsproduktes sich klar in Wasser auflöst. Man giesst in Wasser und trennt die entstandene Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure durch kohlensaures Blei. Das durch Eindampfen des Filtrats erhaltene rohe Bleisalz wird durch Kochen mit Thierkohle, Auswaschen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Zur Abscheidung der freien Säure zersetzt man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ein. Letztere liefert im Vacuum über Schwefelsäure die α-Naphtolsulfosäure in Krystallen.

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 312, Anm. — [2]) Schäffer, Ann. (1869) **152**, 293; Claus und Oehler, Ber. (1882) **15**, 312.

Die α-Naphtolsulfosäure bildet lange, weisse, zerfliessliche Nadeln, welche bei 101° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Salpetersäure verwandelt sie in Dinitro-α-naphtol. Wird eine Lösung der Säure mit Eisenchlorid versetzt, so tritt eine tiefblaue Färbung ein, welche beim Erwärmen in Grün übergeht; nach dem Erkalten erscheint die Flüssigkeit wieder blau. Chlorkalk bewirkt keine Färbung.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Salze der Naphtolsulfosäure bei Temperaturen zwischen 100 bis 150° entstehen ein Chlornaphtol (Schmelzp. 57°) und ein Dichlornaphtalin (Schmelzp. 94°), welche bei der Oxydation mit Chromsäure in Phtalsäure, mit Salpetersäure in α-Naphtochinon übergehen. Hieraus ergiebt sich die Konstitution der α-Naphtolsulfosäure.

Das Kalksalz: $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Bleisalz: $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Pb + 4H_2O$, bildet kleine weisse Krystalle.

α-Naphtolsulfosäure von Baum, von Claus und Knyrim[1]) α-Naphtol-β-sulfosäure genannt.

Darstellung. Nach den Angaben der oben citirten Patentanmeldung verfährt man in folgender Weise. 144 kg α-Naphtol werden in dem gleichen bis doppelten Gewicht wasserfreien Eisessigs bei 100° gelöst und dann nach dem Erkalten auf 60° in die Lösung 100 kg rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt oder 116,5 kg Schwefelsäurechlorhydrin, oder 80 kg Schwefelsäureanhydrid eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 75° steigt. Man überlässt hierauf die Mischung 5 bis 6 Stunden bei 50 bis 60° sich selbst, giesst sie darauf in 5 Thle. Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt die freie Schwefelsäure und die gebildete Sulfosäure. Erstere kann auch zunächst durch Kalk ausgefällt werden. In diesem Falle braucht man später 98,5 kg kohlensauren Baryt. Hierauf wird vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, aus der Lösung die Essigsäure abdestillirt und der Rückstand bis zur Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz der neuen Säure ab. Es wird abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen.

Die freie Säure bildet feine, lange, bei 90° schmelzende Nadeln. Sie ist sehr wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer, auch verdünnten, wässerigen oder alkoholischen Lösungen unter Abscheidung von α-Naphtol. Auch die Salze werden beim Kochen ihrer verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise zerlegt. Mit Eisenchlorid wird die Säure violettroth, dann rasch braun gefärbt. Die ammoniakalische Lösung der Säure fluorescirt rein blau, während die der Schäffer'schen Säure eine violette Fluorescenz zeigt.

[1]) Ber. (1885) **18**, 2924.

Natronsalz und Kalisalz sind in Wasser leicht löslich. Ersteres krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen, letzteres in farblosen Nädelchen. Das Barytsalz: $(C_{10}H_6 . OH . SO_3)_2Ba + H_2O$, ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol nur wenig löslich, aus heissem Wasser krystallisirt es in Blättchen. — Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Bleisalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6 . OH . SO_3)_2Pb + H_2O$.

α-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther.

Die Angaben von Nevile und Winther[1]) sind sehr flüchtige, sowohl was die Darstellung, als auch was die Eigenschaften der von ihnen entdeckten Säure anbetrifft. Genauere Mittheilungen finden sich in dem bereits oben citirten D. R.-P. Nr. 26012 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim und einer Patentanmeldung[2]) von Dahl und Co. in Barmen.

Darstellung. Durch Kochen der Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphtionsäure mit Wasser erhält man eine sehr schlechte Ausbeute an α-Naphtolsulfosäure, da sich unter diesen Bedingungen eine grosse Menge eines rothen Farbstoffes bildet. Die Entstehung des letzteren wird jedoch zum grössten Theil vermieden, wenn man die Diazonaphtalinsulfosäure mit starker Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erhitzt (Nevile und Winther). Nach Dahl und Co. verfährt man in folgender Weise. 20 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure werden mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die gebildete Diazoverbindung wird abfiltrirt, gepresst und sodann in 300 Liter mit Schwefelsäure angesäuertes, kochendes Wasser eingetragen. Unter Entweichen von Stickstoff vollzieht sich die Umwandlung in die α-Naphtolsulfosäure. Ist dieselbe erfolgt, so wird die Lösung mit Kalkmilch neutralisirt, filtrirt, das Kalksalz in das Natronsalz umgewandelt und letzteres eingedampft.

Die freie Säure ist nicht dargestellt worden. Beim Versetzen mit Eisenchlorid färbt sie sich erst grünblau und wird dann beim gelinden Erwärmen roth. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Schäffer'schen α-Naphtolsulfosäure. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die aus Naphtionsäure erhaltene α-Naphtolsulfosäure ein Natronsalz liefert, welches in 90procentigem Spiritus äusserst leicht löslich ist und daraus in grossen Nadeln krystallisirt (Dahl und Co.), während die Salze der Schäffer'schen Säure in Alkohol wenig oder gar nicht löslich sind (D. R.-P. Nr. 26012). Die α-Naphtolsulfosäure aus Naphtionsäure wird beim Erhitzen mit mässig koncentrirter Schwefelsäure in α-Naphtol umgewandelt, bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure entsteht Dinitro-α-naphtol. Das verschiedene Verhalten der beiden α-Naphtolsulfosäuren gegen

[1]) Ber. (1880) **13**, 1949. — [2]) D. 1486, ausgelegt den 15. Oktober 1883; vergl. Patentblatt 1883, Nr. 42; Monit. scient. 1884, 39.

Diazoverbindungen ist bereits oben erwähnt worden; es sei nur schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die aus Naphtionsäure erhaltene α-Naphtolsulfosäure in der Farbentechnik in grossen Massen zur Darstellung schöner Azofarbstoffe Verwendung findet. Es werden aus ihr unter anderen erhalten: Azoblau, Brillantscharlach, Azoorseillin und Azorubin S.

Monosulfosäuren des Aethyl-α-naphtols.

Das von Schäffer dargestellte Aethyl-α-naphtol (7 Thle.) liefert nach Maikopar[1]) durch Erwärmen mit Schwefelsäure (5 Thle.) eine Monosulfosäure, deren Barytsalz schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist, und deren Kaliumsalz: $C_{10}H_6(KSO_3)(O.C_2H_5) + H_2O$, in grossen, glänzenden Blättchen krystallisirt. Eine isomere Säure wird nach Maikopar erhalten, wenn man die α-Naphtolsulfosäure Schäffer's mit Aetzkali und Jodäthyl erhitzt. Das Kalisalz der so erhaltenen Säure krystallisirt mit ½ Mol. H_2O. Es ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung als krystallinisches Pulver ab.

α-Naphtoldisulfosäuren: $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Leo Vignon und Co. in Lyon beschreiben in ihrem D. R.-P. Nr. 32291 (vom 27. Februar 1884 ab) ein Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure. Nach demselben werden 30 kg α-Naphtol mit 90 kg Schwefelsäuremonohydrat ungefähr 8 bis 10 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann in 600 kg kalten Wassers gegossen, durch Absättigung mit Kalkmilch die α-Naphtoldisulfosäure als Kalksalz gewonnen und dieses in das Natronsalz übergeführt.

Nähere Angaben über die Eigenschaften der so dargestellten Disulfosäure liegen nicht vor.

Aethyl-α-naphtoldisulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}O.C_2H_5\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

entsteht nach einer Patentanmeldung von Dahl und Co.[2]) in Barmen, wenn man 17 Thle. Alphanaphtoläthyläther allmälig in 50 bis 70 Thle. rauchende Schwefelsäure von 10 bis 12 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlung einrührt und das Gemenge dann so lange auf ca. 90° erwärmt, bis eine Probe beim Auflösen in Wasser und Erwärmen mit Salpetersäure keine gelben Flocken (von Dinitro-α-naphtol) ab-

[1]) Jahresb. 1870, 752. — [2]) D. 1501, ausgelegt den 7. Juni 1883; vergl. Patentblatt 1883, Nr. 24; Monit. scientif. 1883, 915.

scheidet. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure geht sie unter Entweichen von Aethylnitrit in Dinitronaphtolsulfosäure über.

Nitroso-α-naphtoldisulfosäure: $C_{10}H_4\begin{cases}[\alpha]OH\\NO\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

entsteht nach Charles A. Seltzer in Basel[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reaktionsprodukt von Pyroschwefelsäure auf α-Naphtol.

Darstellung. 1 Thl. gut gepulvertes α-Naphtol wird in 2 Thln. einer Mischung, welche aus 3 Thln. Schwefelsäure mit 45 Proc. Anhydrid und 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. besteht, bei einer 50° übersteigenden Temperatur aufgelöst. Nach dem Abkühlen wird zu diesen 3 Thln. ein gleiches Gewicht 45procentiges Anhydrid gesetzt. Man giesst sodann die Mischung in die dreifache Menge Eiswasser und versetzt die erhaltene Lösung mit so viel Natriumnitrit, dass 1 Mol. des letzteren auf 1 Mol. α-Naphtol kommt. Die Säure wird mit Kalk neutralisirt und die vom Gyps abfiltrirte Mutterlauge verdampft, wobei das Kalksalz der Nitrososäure erhalten wird.

Die freie Säure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure erhalten, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Eine Lösung der Säure zeigt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung keine Reaktion. Durch Kochen der Säure mit Salpetersäure entsteht Dinitronaphtolmonosulfosäure.

Die Salze der Nitrosonaphtoldisulfosäure färben Wolle und Seide aus saurem Bade lebhaft gelb. Das Barytsalz und Bleisalz bilden orangegelbe Krystalle.

α-Naphtoltrisulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]C(OH) & = C.SO_3H\\ [2]C(SO_3H) & = CH\\ [3]SO_3H & \end{cases}$

Diese Säure entsteht als Hauptprodukt, wenn man α-Naphtol nach dem D. R.-P. Nr. 10785 (vom 28. December 1879 ab) der Badischen Anilin- und Sodafabrik oder dem D. R.-P. Nr. 20716 (vom 30. Januar 1882 ab) von Seltzer mit rauchender Schwefelsäure höher sulfurirt. Wahrscheinlich dieselbe Säure entsteht durch Behandeln der von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. R.-P. Nr. 22545 vom 2. September 1882 ab) dargestellten α-Naphtylamintrisulfosäure mit salpetriger Säure.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 20716 vom 30. Januar 1882 ab. Der Patentanspruch lautet: Das Verfahren zur Darstellung der Nitroso-α-naphtoldisulfosäure durch Behandlung der nach P.-R. Nr. 10783 erhaltenen α-Naphtolsulfosäure mit salpetriger Säure oder deren Salzen.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 10785 werden 10 kg α-Naphtol in 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt unter Erwärmen auf 40 bis 50° aufgelöst, bis eine Probe mit Wasser kein unverändertes Naphtol abscheidet. Dann werden unter beständigem Rühren während 4 Stunden nach und nach 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, wobei die Temperatur der Mischung auf 40 bis 50° erhalten wird. Der Endpunkt der Operation wird in folgender Weise ermittelt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe des Sulfosäuregemisches mit etwa der gleichen Menge Wasser und starker Salpetersäure gelinde erwärmt. Entsteht nach dem Verdünnen mit Wasser ein reichlicher Niederschlag von Dinitronaphtol und nach dem Uebersättigen der filtrirten Flüssigkeit mit Kalihydrat keine oder nur eine geringe Fällung, so ist es erforderlich, durch längeres oder stärkeres Erhitzen die Umwandlung der anfänglich gebildeten Monosulfosäuren in die Trisulfosäure herbeizuführen. Dieselbe Probe ist auch anzuwenden, wenn man an Stelle der angegebenen Menge und Koncentration der Schwefelsäure andere Verhältnisse wählt oder Monochlorhydrin anwendet. Die Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Naphtol, die Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung sind von dem Koncentrationsgrade der Schwefelsäure abhängig. So sind z. B. auf 1 Thl. Naphtol ungefähr 3 Thle. Schwefelsäure von 1,84 Vol.-Gew. und ein 12- bis 15stündiges Erhitzen auf 110 bis 115° erforderlich. Dieselbe Menge rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt bewirkt die Umwandlung in 6 Stunden bei 100 bis 110°. Die besten Resultate (s. o.) werden bei Anwendung der stark rauchenden Schwefelsäure und eines unter 100° verlaufenden Operationsganges erhalten.

Die freie Säure bildet nach Lauterbach[1]) feine Nadeln; das in Wasser leicht lösliche Kalisalz: $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)_3$, krystallisirt gut. Die Säure und ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bereits bei 50° nitrirt. Dabei werden zwei Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Da die Säure, sowie die daraus erhaltene Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure bei der Oxydation Sulfophtalsäure liefern, so besitzt sie die obige Konstitution.

Sulfosäuren des β-Naphtols.

Lässt man koncentrirte Schwefelsäure auf β-Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht nach Armstrong[2]) und Nietzki[3]) zunächst β-Naphtylschwefelsäure: $C_{10}H_7.O.SO_3H$, welche sich beim Erwärmen oder durch den länger dauernden Einfluss überschüssiger Schwefelsäure in ein Gemenge von Sulfosäuren des β-Naphtols umwandelt. Als Hauptprodukt entstehen dabei unter 100° zwei Monosulfosäuren, welche jetzt gewöhnlich nach ihren Entdeckern als die Schäffer'sche und als die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure bezeichnet werden. Die Erste

[1]) Ber. (1881) **14**, 2028; vergl. Ber. (1886) **18**, 1182. — [2]) Ber. (1882) **15**, 201, 207. — [3]) Ber. (1882) **15**, 305.

ist unten als β-Naphtol-*A*-monosulfosäure beschrieben; ihre Konstitution ist noch nicht vollständig bekannt. Die zweite Säure ist eine β-Naphtol-β-monosulfosäure, trotzdem wird sie in einigen Patentschriften als Alphamonosulfosäure des β-Naphtols aufgeführt. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Monosulfosäuren gebildet werden, richtet sich nach den Bedingungen der Sulfurirung. Arbeitet man nach dem bereits im Jahre 1869 von Schäffer[1]) beschriebenen und dann später 1881 in dem Patente Nr. 18027 der Farbenfabriken, vormals Friedrich Bayer und Co. angegebenen Verfahren, indem man 2 Thle. koncentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. β-Naphtol bei der Temperatur eines gelinde erwärmten Wasserbades (also bei ca. 50 bis 60°) so lange zusammenbringt, bis alles Naphtol umgewandelt ist, so entstehen die beiden Säuren, etwa zu gleichen Theilen, bei höheren Temperaturen, z. B. auf dem kochenden Wasserbade (Dampfbade) wurden grössere Mengen der von Schäffer isolirten Säure erhalten. Ebenso tritt die Menge der Bayer'schen Säure zurück, wenn man die Einwirkungsdauer der Schwefelsäure verlängert oder mehr als 2 Thle. Säure anwendet. Unter den letzten Bedingungen (höhere Temperatur, längere Dauer, grössere Menge von Schwefelsäure) entstehen jedoch schon Disulfosäuren des β-Naphtols.

Letztere treten als Hauptprodukte auf, wenn man nach dem im D. R.-P. Nr. 3229 beschriebenen Verfahren der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning β-Naphtol mit 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 110° erhitzt. Dabei entstehen neben anderen Substanzen (unter anderen der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure) besonders zwei β-Naphtoldisulfosäuren, welche jetzt gewöhnlich als β-Naphtoldisulfosäure *R* und als β-Naphtoldisulfosäure *G* (neuerdings auch γ-β-Naphtoldisulfosäure genannt), unterschieden werden. Diese Namen rühren daher, dass die erste Säure (*R*) mit Diazoverbindungen röthere Azofarbstoffe liefert als die andere (*G*).

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure bilden sich Trisulfosäuren. Eine β-Naphtolsulfosäure kann nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) auch in der Weise

---

[1]) J. pr. Ch. (1869) **106**, 449 u. ff. Ein Auszug von dieser Originalarbeit findet sich Ann. (1869) **152**, 296. — [2]) D. R.-P. Nr. 20760 vom 17. November 1881. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des β-Naphtylamins beziehungsweise des β-Naphtols. Die Patentansprüche lauten: 1. Darstellung der schwer löslichen Modifikation der Monosulfosäure des β-Naphtylamins mit Schwefelsäure von 96 bis 97 Proc. Monohydrat bei 100 bis 105°. 2. Darstellung einer Monosulfosäure des β-Naphtols durch Ueberführung der schwer löslichen Monosulfosäure des β-Naphtylamins in ihre Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren durch Erhitzen mit Wasser.

dargestellt werden, dass man die entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure aus β-Naphtylamin in die Diazoverbindung verwandelt und letztere mit Wasser kocht.

β-Naphtolsulfosäuren entstehen nach einem Patente der Farbfabrik, vorm. Brönner[1]) in Frankfurt a. M. durch Sulfuriren von Betadinaphtyläther.

Zur Darstellung erwärmt man 1 Thl. Dinaphtyläther mit 2 bis 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure von 66° auf 90 bis 100° so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser klar löslich ist. Betanaphtoldisulfosäure wird durch Erwärmen von 1 Thl. Betanaphtyläther mit 3 Thln. Oleum von ca. 10 Proc. Anhydridgehalt auf 110 bis 120° während 5 bis 6 Stunden dargestellt. Betanaphtoltrisulfosäure entsteht, wenn man zuerst 1 Thl. β-Dinaphtyläther mit 3 Thln. Oleum von ca. 10 Proc. Anhydridgehalt während 5 bis 6 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt und nun noch 2 Thle. Oleum von 45 Proc. Anhydridgehalt zugiebt und weitere 3 bis 4 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt.

β-Naphtolmonosulfosäuren.

Ueber die Darstellung und Trennung der beiden aus β-Naphtol entstehenden Monosulfosäuren liegen eine grössere Anzahl von Vorschriften vor, welche sich in Patentschriften finden. Ausser den Bezeichnungen Schäffer'sche und Bayer'sche Säure finden sich in einigen Veröffentlichungen noch die Benennungen Rumpff'sche Säure und Armstrong'sche Säure. Von diesen ist die erstere mit der Bayer'schen Säure identisch. Mit der zweiten Verbindung der Armstrong'schen Säure wird dasjenige Produkt bezeichnet, welches Stallard nach einer Angabe von Armstrong[2]) dadurch erhielt, dass er äquivalente Mengen von β-Naphtol und Schwefelsäure auf einander reagiren liess. Unter diesen Bedingungen soll das β-Naphtol sich beinahe vollständig in Sulfosäure überführen lassen, deren Kalksalz jedoch nie in den für das reine Salz der Schäffer'schen Säure charakteristischen Schuppen erhalten werden konnte. Die Beobachtung von Stallard ist nicht wunderbar. Das von ihm erhaltene Gemisch enthält noch grössere Mengen von β-Naphtol, welche die Krystallisation des Salzes der Schäffer'schen Säure verhindern. Nach Entfernung des β-Naphtols durch Ausziehen mit Alkohol kann man aber mit Leichtigkeit reine Schäffer'sche Säure erhalten. Der Begriff „Armstrong'sche Säure" kann sich also nur auf eine mit β-Naphtol verunreinigte Schäffer'sche Säure beziehen. Ausserdem hat Armstrong zu-

[1]) D. R.-P. Nr. 26938 vom 21. Juli 1883 ab. Der Patentanspruch lautet: Die Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren durch Einwirkung von Sulfurirungsmitteln auf β-Dinaphtyläther. — [2]) Ber. (1882) **15**, 202.

erst [1]) beobachtet, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtol bei niederer Temperatur β-Naphtylschwefelsäure entsteht. Die Patentanmeldung von Fr. Bayer und Co. (das spätere Patent Nr. 18027 vom 18. März 1881) brachte zuerst die Mittheilung über die Darstellung der Bayer'schen oder α-Monosulfosäure des β-Naphtols, welche Armstrong als Rumpff'sche Säure bezeichnet.

A. Darstellung der Bayer'schen Säure aus Naphtylschwefelsäure. A. Leonhardt und Co. und Dr. Rudolf Schulz [2]) in Mühlheim am Main haben beobachtet, dass die Naphtylschwefelsäure bei der Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von bis 20° allmälig in die Bayer'sche Säure übergeht. Daneben entsteht etwas Schäffer'sche Säure. Man verfährt in folgender Weise. 10 kg getrocknetes und möglichst fein gepulvertes Betanaphtol werden langsam und unter beständigem Umrühren in ca. 20 kg kalt gehaltene koncentrirte englische Schwefelsäure eingerührt. Es löst sich anfangs alles Naphtol auf, bald jedoch erstarrt die ganze Mischung unter gelinder Erwärmung zu einer dicken Masse. Die eintretende Erwärmung muss sorgsam gehütet werden, längere Zeit andauernde höhere Temperatur der Mischung begünstigt die Entstehung der Schäffer'schen Sulfosäure, wogegen vorübergehende geringe Steigerung der Temperatur über 20° auf kurze Zeit dem guten Verlauf der Reaktion keinen Abbruch thut.

Die dicke Masse, welche in diesem Anfangsstadium neben Naphtylschwefelsäure nur Spuren von Sulfosäure enthält, wird nun unter öfterem Umrühren in geschlossenen Gefässen stehen gelassen, und durch tägliche Probenahme der Verlauf der Umwandlung kontrollirt. Die Proben werden mit circa dem gleichen Volumen Wasser gelöst und längere Zeit gekocht, wodurch, so lange Naphtylschwefelsäure noch vorhanden ist, eine Abscheidung von Naphtol erfolgt. Die Umwandlung in die Sulfosäure ist vollendet, sobald eine Abscheidung von Naphtol bei dem obigen Probiren nicht mehr stattfindet, und kann man die hierzu nöthige Zeit durchschnittlich auf circa 7 Tage bemessen, während dessen ist die Mischung ganz dünnflüssig geworden.

Zur Trennung dieser so gebildeten Sulfosäure des Betanaphtols von der im geringen Maasse mit entstandenen Schäffer'schen Sulfosäure werden dieselben in ihre Bleisalze übergeführt und die durch Eindampfen, beziehungsweise Erkalten erhaltenen krystallisirbaren Salze der Schäffer'schen Sulfosäure durch Filtration von der im Filtrat bleibenden Sulfosäure getrennt.

B. Darstellung und Trennung der Schäffer'schen und Bayer'schen Säuren.

1 Thl. trockenes und fein gemahlenes β-Naphtol wird in 2 Thle. gewöhnliche, etwas vorgewärmte koncentrirte Schwefelsäure von 66° B. [3]) eingerührt.

---

[1]) Seine Arbeit datirt vom 15. August 1881 mit einem Nachtrag vom 22. Oktober 1881. — [2]) D. R.-P. Nr. 33857 vom 4. Juli 1884; Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung der Bayer'schen Alphamonosulfosäure des β-Naphtols. — Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Betanaphtols durch tagelang andauernde Einwirkung von koncentrirter englischer Schwefelsäure auf Naphtylschwefelsäure beziehungsweise Naphtol, bei niedriger, 20° C. nicht wesentlich übersteigender Temperatur. Dieses Verfahren kann, weil es im Wesentlichen auf dem des Patentes Nr. 18027 beruht, nur unter Zustimmung des Inhabers dieses Patentes benutzt werden. — [3]) Nach D. R.-P. Nr. 20397 vom 18. Januar 1882, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 18027 von

Bei grösseren Ansätzen erwärmt sich die Mischung von selbst. Die Sulfuration wird am besten bei 50 bis 60° vorgenommen. Das β-Naphtol geht schnell in das Gemenge der Sulfosäuren über, hierauf giesst man in Wasser und scheidet mit Kalkmilch die überschüssige Schwefelsäure als Gyps ab. Die Kalksalze der beiden Sulfosäuren bleiben in der Lösung und werden durch Soda in die Natronsalze umgesetzt. Hierbei wird ein Gemenge der sauren Natronsalze der beiden Säuren von der Formel $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$ erhalten, welches sich nach verschiedenen Methoden in die Salze der beiden einzelnen Monosulfosäuren zerlegen lässt.

a) Trennung durch Alkohol[1]). Diese Methode ist sehr geeignet, um beide Säuren in reinem Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Lösung der sauren Salze mit so viel Natronlauge versetzt, dass gerade die neutralen Salze entstehen, und dann zur Trockne gedampft. Das erhaltene Gemenge der neutralen Salze wird sodann mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 90 Proc. gekocht und heiss filtrirt. Dabei geht das neutrale Natronsalz der Bayer'schen Säure in Lösung, während das neutrale Salz der Schäffer'schen Säure ungelöst bleibt. Aus der spirituösen Lösung scheidet sich das neutrale Salz der Bayer'schen Säure in grossen Krystallen ab, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten.

b) Trennung der naphtolmonosulfosauren Salze durch Wasser[2]). Das Verfahren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren in Wasser. Zu diesem Zwecke werden mehrere Methoden angegeben.

1. Das Gemisch von β-Naphtol und Schwefelsäure wird in 10 Thle. Wasser gegossen, die Lösung mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt etc., neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird dann so lange eingedampft, als das Salz der Schäffer'schen Sulfosäure sich in Form eines Niederschlages abscheidet, welches alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salz der α-Monosulfosäure getrennt wird. In dieser Weise können $^4/_5$ der noch vorhandenen Schäffer'schen Säure entfernt werden.

2. Das Sulfurirungsprodukt wird mit 2 Thln. Wasser verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Pottasche, in der Kälte neutralisirt. Sobald Neutralisation eingetreten ist, haben sich $^4/_5$ bis $^5/_6$ der

---

Fr. Bayer und Co. in Elberfeld kann die gewöhnliche Schwefelsäure auch theilweise durch rauchende Säure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin ersetzt werden. — [1]) D. R.-P. Nr. 18027 vom 18. März 1881 ab; Ind. (1882) 5, 159; Ber. (1882) 15, 200, 1351. — [2]) Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld, D. R.-P. Nr. 26673 vom 22. Juni 1883 ab; 3. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 18027 vom 18. März 1881. Der Patentanspruch lautet: Die theilweise Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure aus dem durch schnelle Sulfonirung bei mässiger Temperatur entstehenden Gemisch dieser Säure und der sogenannten Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols:

a) durch Neutralisiren des Gemisches mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien und darauf folgendes Kochen und Eindampfen, oder

b) durch Neutralisiren mit Soda, Pottasche oder anderen kohlensauren Alkalien in der Kälte, oder

c) durch Neutralisiren mit kaustischem Kali bis zu etwa $^2/_3$ Basicität und Erkalten des Gemenges,

sowie durch mechanische Trennung der hierbei sich bildenden Salze der Schäffer'schen Monosulfosäure von dem in Lösung bleibenden, wenig verunreinigten Salze der Alphamonosulfosäure.

Schäffer'schen Säure als Alkalisalz in der Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne Weiteres von dem in Lösung bleibenden Sulfosalze getrennt.

3. Das Sulfurirungsprodukt wird mit 3 Thln. Wasser und mit $^2/_3$ derjenigen Menge Alkali versetzt, welche nöthig wäre, um das Ganze neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich $^4/_5$ der Schäffer'schen Säure als Alkalisalz aus.

c) Trennung durch fraktionirte Farbstoffbildung. Die beiden β-Naphtolmonosulfosäuren unterscheiden sich sehr erheblich dadurch von einander, dass sie sich gegen einige Diazoverbindungen ungleich verhalten. Während z. B. Diazoxylol selbst in verdünnter Lösung sich bei Gegenwart von Ammoniak mit der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer kombinirt und einen Azofarbstoff liefert, wird die isomere Säure von Bayer nach einer Beobachtung von S. Pfaff durch Diazoxylol nicht angegriffen. Dagegen verbindet sich die letztere Säure mit Diazoxylol, wenn man in concentrirten Lösungen arbeitet (G. Schultz). Es kann dieses Verfahren daher benutzt werden, um aus einem Gemenge beider Säuren die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure auszufällen.

Genauere Vorschriften finden sich über dieses Verfahren in zwei Patenten [1]) der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. In denselben ist noch von einer dritten Monosulfosäure des β-Naphtols die Rede, welche sich neben den beiden anderen bei der Sulfurirung des β-Naphtols bilden soll. Zum Ausfällen dieses Körpers und der Schäffer'schen Säure dienen die in der Anmerkung genannten Diazoverbindungen. Durch einen Versuch wird in einer Probe zunächst festgestellt, wie viel von der Diazoverbindung erforderlich ist, um diese beiden Verbindungen, welche schneller mit Diazoverbindungen, als die Bayer'sche Säure reagiren, auszuscheiden. Hierauf werden der dritte Körper und die Schäffer'sche Säure mit der berechneten Menge Diazoverbindung kombinirt, die entstandenen Farbstoffe ausgesalzen und abfiltrirt, wobei die Bayer'sche Säure in Lösung bleibt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 26231 vom 10. Mai 1883, zweites Zusatzpatent zum D. R.-P. Nr. 18027. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols. Die Patentansprüche lauten: Die Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der isomeren, mit ihr im Gemenge dargestellten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols, durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder anderen Diazoverbindungen auf die wässerige und alkalische Lösung beider Salze, derartig: 1. dass man von der Diazoverbindung mindestens diejenige Menge hinzusetzt, welche sowohl die verunreinigenden Stoffe, als auch die Schäffer'sche Monosulfosäure bindet, und den Farbstoff aussalzt, oder derartig: 2. dass man zunächst so viel von der Diazoverbindung zusetzt, als erforderlich ist, um die verunreinigenden Stoffe in Form eines schwer löslichen Niederschlages zu fällen, und nach dessen Entfernung die Schäffer'sche Monosulfosäure durch weiteren entsprechenden Zusatz der Diazoverbindung ausfällt und den Farbstoff aussalzt. — D. R.-P. Nr. 30077 vom 1. März 1884 ab, viertes Zusatzpatent zum D. R.-P. Nr. 18027. Verfahren zur Trennung der Alphamonosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren.

C. Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Die Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel liess sich ein Patent[1]) auf die Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere β-Naphtolmonosulfosäuren ertheilen. Dasselbe giebt folgende Vorschrift: 100 kg β-Naphtol werden nach Armstrong[2]) mit 69 kg Schwefelsäuremonohydrat bei 100° so lange erwärmt, bis die ganze Masse, die erst flüssig wird, vollständig wieder erstarrt ist und sich bis auf eine geringe Trübung in Wasser löst, dann mit Wasser gekocht und 38 kg Ammoniaksoda zugesetzt, vom unangegriffenen Naphtol abfiltrirt und mit Kochsalz gesättigt; schon in der Wärme, vollständig in der Kälte, scheidet sich das Natronsalz einer Naphtolsulfosäure ab, welche mit Diazokohlenwasserstoffen gelbere, mit Diazosulfosäuren röthere Farben liefert, als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure; in Lösung bleibt ein Natronsalz, welches ähnliche Farben liefert wie die Schäffer'sehe Säure, jedoch durchweg etwas gelbere.

Die Farbstoffe aus der Bayer'schen Säure sind durchweg gelber als die aus den beiden Armstrong'schen Säuren.

Der Niederschlag wird noch mit Salzwasser nachgewaschen, um das lösliche Salz vollständig zu entfernen.

Man kann auch die Säure vollständig neutralisiren beziehungsweise die Ueberführung in Natronsalz durch Aetznatron, Glaubersalz oder Kochsalz bewirken. Endlich geben auch die Kalksalze der Armstrong'schen Säure in gleicher Weise mit Kochsalz behandelt, gleich gute Resultate.

D. β-Naphtolmonosulfosäure aus β-Naphtylamin[3]).

Darstellung. Die aus 20 kg β-Naphtylamin nach D. R.-P. Nr. 20 760 erhaltene Menge der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure wird mit 200 Liter Wasser fein zerrieben, mit 10 kg englischer Schwefelsäure versetzt und bei niederer Temperatur unter stetem Umrühren durch Zufügung einer Lösung von 12 bis 14 kg Natriumnitrit in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser in die Diazoverbindung übergeführt; die vollständige Umwandlung bedarf längerer Zeit und ist ein Ueberschuss von salpetriger Säure dazu erforderlich. Die schwer in Wasser lösliche Diazoverbindung wird durch Filtration und Abpressen von der Mutterlauge befreit und der Pressrückstand mit fünf Gewichtstheilen kalten Wassers zu einem dünnen Brei angerührt, welcher portionenweise in 250 Liter kochenden Wassers eingetragen wird, das vorher mit 5 kg koncentrirter Schwefelsäure angesäuert wurde. Unter reichlicher Stickstoffentwickelung geht die Umwandlung rasch vor sich; sie ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Uebersättigen mit Alkali keine Rothfärbung mehr zeigt.

Die saure Lösung der Oxysulfosäure wird nun mit Kalkmilch neutralisirt; das Kalksalz wird vom Gyps abfiltrirt und durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dargestellt. Zur vollständigen Reinigung dampft man die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus starkem Alkohol um. Aus der

---

[1]) D. R.-P. Nr. 32 964 vom 19. April 1884 ab. — Der Patentanspruch lautet: Die Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolsulfosäure in zwei verschiedene Naphtolsulfosäuren durch Behandeln ihrer basischen oder sauren Natron- oder Kalksalze mit Kochsalz. — [2]) Ber. (1882) **15**, 202. — [3]) D. R.-P. Nr. 20 760 vom 17. November 1881; der Patentanspruch zwei lautet: Darstellung einer Monosulfosäure des β-Naphtols durch Ueberführung der schwer löslichen Monosulfosäure des β-Napthylamins in ihre Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren durch Erhitzen mit Wasser.

alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz der so dargestellten Monosulfosäure des β-Naphtols beim langsamen Erkalten in grossen, wenig gefärbten Krystallnadeln aus. Diese Krystalle enthalten Alkohol und verlieren denselben beim Trocknen bei 100°. Das so erhaltene amorphe Pulver ist äusserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem 95 procentigem Alkohol (100 Thle. desselben lösen bei 15° C. 1 Thl. des Salzes), leicht löslich in siedendem Alkohol; es zeigt die Zusammensetzung $C_{10}H_6(ONa)(SO_3Na)$. Beim Ansäuern mit der berechneten Menge Salzsäure entsteht ein saures Salz: $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, das in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die freie Säure lässt sich in wässeriger Lösung durch Behandeln des schwer löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Dampft man diese Lösungen aber ein, so spaltet sich diese Monosulfosäure in β-Naphtol und Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure wird sie in die Disulfosäuren des β-Naphtols übergeführt. Mit Salpetersäure in wässeriger Lösung behandelt liefert sie eine Nitrosulfosäure des β-Naphtols. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett. Mit Diazoazobenzolmonosulfosäure entsteht in alkalischer Lösung ein prachtvoll ponceau färbender Azofarbstoff, der in orangegelben Flocken ausfällt. Nach diesen Angaben würde die so erhaltene β-Naphtolsulfosäure mit der Bayer'schen Säure identisch sein.

β-Naphtol-β-monosulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = C(OH)\\ \quad\quad\quad\quad\quad|\\ [2]CH = C(SO_3H)\end{cases}$.

Die Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld bezeichneten diese Verbindung, deren Bildung und Darstellung in dem Obigen beschrieben wurde, in ihrem Patente Nr. 18027 als Alphamonosulfosäure des Betanaphtols. Bei Einigen heisst sie Bayer'sche Säure. Armstrong nannte sie Rumpff'sche Säure. Ad. Claus und O. Volz[1]) stellten Untersuchungen über ihre Konstitution an und kamen zu dem Resultat, dass sie eine β-Naphtol-*o*-sulfosäure (β-Naphtol-β-sulfosäure) ist.

Die freie Säure ist in fester Form nicht bekannt. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben Nitrokörper. Durch schmelzendes Kali entsteht ein bei 175° schmelzendes Dioxynaphtalin. Mit Diazoverbindungen liefert die Säure Azofarbstoffe. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Diazoxylol, mit welchem es sich nur in koncentrirter und nicht in verdünnter Lösung verbindet [G. Schultz][2]). Der mit Diazoazobenzolmonosulfosäure erzeugte Farbstoff kommt als Kroceïnscharlach oder Ponceau 4RB in den Handel.

Die Säure bildet neutrale und basische Salze[3]). Das neutrale Natronsalz: $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, wird, wie oben erwähnt wurde, durch

[1]) Ber. (1885) **18**, 3154. — [2]) Ber. (1884) **17**, 461. — [3]) Claus und Volz, Ber. (1885) **18**, 3155.

Behandeln des rohen, neutralen Kalksalzes mit Soda oder auch durch Versetzen einer Lösung des basischen Salzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Das basische Natronsalz: $C_{10}H_6(ONa)SO_3Na$ (in Patent Nr. 18027 als neutrales Natronsalz bezeichnet), ist dadurch scharf charakterisirt, dass es aus Alkohol mit 2 Mol. Krystallalkohol in zu grösseren Kugeln vereinigten, radial gruppirten Nadeln anschiesst. Es ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst beim Liegen an der Luft. — Die Kaliumsalze verhalten sich ganz analog den Natronsalzen. — Die neutralen und basischen Baryt- und Kalksalze sind sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das neutrale Zinksalz: $(C_{10}H_7O.SO_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. — Das neutrale Bleisalz: $(C_{10}H_7.O.SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in glänzenden Rhomboëdern. Ausserdem sind einige basische Bleisalze bekannt.

β-Naphtol-A-monosulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH=C(OH)\\ \quad\quad\quad\quad|\\ [2]CH=CH\\ SO_3H\end{cases}$.

Diese von Schäffer[1]) entdeckte Säure krystallisirt in kleinen, blätterigen, nicht zerfliesslichen Krystallen, welche bei 125° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach grün; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht ein bei 213° schmelzendes Dioxynaphtalin. Lässt man salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure auf das Natronsalz der Säure einwirken, so färbt sich die Lösung kirschroth und es scheiden sich bei genügender Concentration glänzende braune Blättchen aus, die sich in Wasser mit schön rother Farbe auflösen. Die Lösung dieser Körper erleidet beim Kochen Zersetzung, wobei ein brauner Farbstoff entsteht. Salpetrige Säure liefert Nitrosonaphtolsulfosäure.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln oder Blätter, welche leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Kalksalz: $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3,34 Thle. Salz. Das Natronsalz: $C_{10}H_7NaSO_4$, krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in seideglänzenden Blättchen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. 100 Thle. Wasser von 80° lösen 30,14 Thle., von 14° 1,73 Thle. und von 11,5° 1,45 Thle. Salz. Das Barytsalz: $C_{20}H_{14}S_2O_8Ba$, krystallisirt mit 6 Mol. H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,65 Thle. trockenes Salz.

[1]) Schäffer, J. pr. Ch. (1869) **106**, 449; Ann. (1869) **152**, 296. Ueber die Konstitution vergl. Ber. (1882) **15**, 321.

Sulfosäuren des β-Naphtoläthyläthers wurden von Maikopar[1]) durch Behandeln von Aethyl-β-naphtol mit Schwefelsäure und durch Aethylirung von β-Naphtolsulfosäure dargestellt. Das Barytsalz der nach dem ersten Verfahren erhaltenen Säure krystallisirt in zu Kugeln vereinigten Nadeln. Das Kalisalz: $C_{10}H_6 \begin{cases} O.C_2H_5 \\ SO_3K \end{cases} + H_2O$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln. Die Säure geht bei weiterer Behandlung mit Schwefelsäure[2]) in β-Naphtoldisulfosäuren über.

β-Naphtoldisulfosäuren.

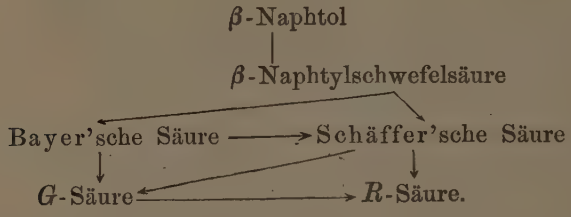
Es ist bereits oben erwähnt worden, dass das β-Naphtol bei der Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure zunächst in Naphtylschwefelsäure: $C_{10}H_7.O.SO_3H$, übergeht, woraus bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure zunächst β-Naphtolmonosulfosäuren gebildet werden, aus welchen dann weiterhin β-Naphtoldisulfosäuren[3]) entstehen. Die letzteren treten fast ausschliesslich auf, wenn man β-Naphtol mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher, koncentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt. Nach den bis jetzt darüber vorliegenden Untersuchungen bilden sich unter diesen Umständen nur zwei isomere Disulfosäuren des β-Naphtols, welche nach den Nüancen der daraus erhaltenen Azofarbstoffe auch als β-Naphtoldisulfosäure *R* (kurz *R*-Säure) und β-Naphtoldisulfosäure *G* (kurz *G*-Säure) bezeichnet werden. Von diesen liefert nämlich die erstere, welche von Griess[4]) β-Naphtol-*A*-disulfosäure genannt wird, mit denselben Diazoverbindungen röther färbende Azofarbstoffe, als die *G*-Säure, welche Griess als β-Naphtol-*B*-disulfosäure beschreibt. Letztere, welche also gelber färbende Azofarbstoffe giebt, ist in einigen neueren Patentschriften auch als γ-Disulfosäure des β-Naphtols beschrieben worden.

Die Darstellung der beiden β-Naphtoldisulfosäuren aus β-Naphtol, den β-Naphtolmonosulfosäuren, sowie auch aus Naphtoläthern und Amidonaphtalindisulfosäuren ist in einer Reihe von Patentschriften näher beschrieben, aus welchen im Folgenden ausführliche Auszüge gegeben sind. Was die Bildung und das Verhalten der Disulfosäuren anbetrifft, so zeigt sich hierin eine gewiss nicht zufällige Uebereinstimmung mit den beiden Monosulfosäuren des β-Naphtols.

---

[1]) Jahresb. 1870, 752. — [2]) Patentanmeldung K Nr. 2842; Monit. scientif. 1883, 924. — [3]) Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M. D. R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878 ab. — [4]) Ber. (1880) 13, 1956.

In Bezug auf die Bildung scheint die Sulfuration vom β-Naphtol bis zu den Disulfosäuren in der Art zu verlaufen, dass aus der anfänglich gebildeten β-Naphtylschwefelsäure [1]) zunächst vorwiegend die Bayer'sche Monosulfosäure entsteht, welche dann theilweise in die Schäffer'sche Säure sich umwandelt. Bei weiterer Sulfuration liefert die Bayer'sche Säure dann der Hauptsache nach *G*-Säure (γ-Säure), die Schäffer'sche Säure hingegen vorwiegend *R*-Säure. Letztere scheint sich auch aus der *G*-Säure durch längere Einwirkung zu bilden:



In ihrem Verhalten korrespondirt die Bayer'sche Säure mit der *G*-Säure, die Schäffer'sche Säure mit der *R*-Säure. Dieses zeigt sich schon darin, dass die Salze der ersten beiden Säuren in Wasser, Kochsalzlösung und Alkohol wesentlich leichter löslich sind, als die der anderen beiden. Bayer'sche Säure und *G*-Säure vereinigen sich mit Diazoverbindungen viel schwieriger als Schäffer'sche Säure und *R*-Säure, und liefern Azofarbstoffe, welche wesentlich gelber sind als die aus den letzteren beiden Verbindungen erhaltenen. Die Nüancen der Azofarbstoffe aus Bayer'scher Säure und *G*-Säure sind bei gewissen Kombinationen kaum zu unterscheiden. Die *R*-Säure liefert mit denselben Diazoverbindungen aber stets röthere Farbstoffe als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure. Auf dem verschiedenen Verhalten der Salze genannter vier Säuren gegen Kochsalzlösung, Alkohol und Diazoverbindungen sind Trennungsmethoden begründet, welche im Grossen zur Ausführung kommen.

Darstellung und Trennung der β-Naphtoldisulfosäuren.

1. 1 Thl. β-Naphtol wird nach Griess [2]) mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher starker oder besser rauchender Schwefelsäure so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis sich in der entstandenen braunen Lösung kein unverändertes β-Naphtol mehr nachweisen lässt. Das erhaltene Gemenge von Säuren wird

[1]) Vergl. auch die Patentanmeldung M, Nr. 3334 von Mülhäuser, Monit. scientif. 1885, 368. — [2]) Ber. (1880) 13, 1956.

sodann mit genügend Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz der β-Naphtol-*B*-monosulfosäure in weissen, glänzenden Blättchen ab. Die Lösung, welche die Barytsalze der beiden Disulfosäuren enthält, wird mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer gallertartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Masse erstarrt. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so geht das Salz der β-Naphtol-*B*-disulfosäure in Lösung, während der β-naphtol-*A*-disulfosaure Baryt grösstentheils zurückbleibt. Die freien Säuren werden erhalten, indem man aus den Barytsalzen den Baryt gerade mit Schwefelsäure ausfällt, filtrirt, die Lösung bis fast zur Trockne dampft und unter dem Exsikkator stehen lässt. Nach einiger Zeit krystallisiren die Säuren in weissen, zerfliesslichen Nadeln aus.

2. Nach der Methode, welche den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning durch D. R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878 patentirt ist, werden 10 kg β-Naphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt, die Sulfosäuren und Schwefelsäure in die Kalksalze verwandelt, vom Gyps abfiltrirt und aus den Kalksalzen der Disulfosäuren mit Soda die Natronsalze dargestellt. Zur Trennung der Salze der beiden Disulfosäuren digerirt man das Gemenge mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 80 bis 90° Tralles. Hierbei bleibt das Salz der β-Naphtol-*A*-disulfosäure (Salz *R*) ungelöst, während das Natronsalz der β-Naphtol-*B*-disulfosäure (Salz *G*) in Lösung geht.

3. Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren (D. R.-P. Nr. 33916 der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel, Lindenau-Leipzig, vom 19. April 1884 ab[1]). 100 kg β-Naphtol werden schnell in 400 kg koncentrirte Schwefelsäure, welche 125° C. heiss ist, eingetragen, die Temperatur wird 5 bis 6 Stunden auf 125 bis 150° C. gehalten, dann wird die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt; hierauf sättigt man die erhaltene Lösung mit Kochsalz und lässt erkalten; es krystallisirt dasjenige Salz heraus, welches beim Kombiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich die blauer nüancirten Farbstoffe liefert, während ein Salz in Lösung bleibt, welches gelbere Farbentöne giebt. Man wäscht noch mit koncentrirtem Salzwasser nach, bis die Lösung fast farblos abläuft und verarbeitet nun die erhaltenen Produkte direkt auf Azofarben. Anstatt mit Soda kann man natürlich die Sulfosäuren auch mit Aetznatron neutralisiren; gleich gute Resultate wie mit den Natronsalzen erhält man auch beim Arbeiten mit den Kalksalzen; die Trennung mittelst Kochsalzes lässt sich sowohl bei den sauren als auch bei den neutralen Salzen anwenden.

4. Ueber die Darstellung der Naphtoldisulfosäuren aus β-Dinaphtyläther nach D. R.-P. Nr. 26938 vergl. S. 634.

5. Einige Patente der Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co. beschreiben speciell die Darstellung der β-Naphtoldisulfosäure *G*

[1]) Patentanspruch: Trennung der Naphtoldisulfosäuren, welche durch Eintragen von β-Naphtol in über den Schmelzpunkt des β-Naphtols erhitzte Schwefelsäure und mehrstündiges Erhitzen auf 125 bis 150° erhalten werden, in zwei verschiedene Komponenten, indem die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit koncentrirter Kochsalzlösung behandelt werden.

oder, wie sie in den Patenten genannt ist, β-Naphtol-γ-disulfosäure. Dieselbe kann erhalten werden durch weiteres gelindes Sulfuriren der Bayer'schen Säure unter besonders geeigneten Bedingungen oder durch Behandeln der β-Naphtylamindisulfosäure mit salpetriger Säure.

a) Sulfurirung der Bayer'schen Säure[1]). Beispiel I. β-Naphtol wird zuerst in β-Naphtylschwefelsäure verwandelt und dieselbe darauf gelinde weiter sulfurirt. Zu diesem Zwecke wird 1 Thl. fein gepulvertes Naphtol in 5 Thle. auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und die Temperatur alsdann ca. 36 Stunden auf 60° gesteigert, wobei als Hauptprodukt β-Naphtol-γ-disulfosäure, welche sich in der Schmelze ausscheidet, entsteht; als Nebenprodukt tritt fast ausschliesslich die Schäffer'sche Monosulfosäure auf. Beispiel II. 1 Thl. β-Naphtol wird in 4 Thle. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt, wobei die Temperatur auf 50 bis 60° C. steigt. Die Schmelze wird etwa 48 Stunden auf 60° gehalten oder 8 bis 10 Tage bei 20° C. sich selbst überlassen. Die Trennung der entstandenen Sulfosäuren kann durch Auseinanderkrystallisiren ihrer Salze bewerkstelligt werden. Dazu eignen sich besonders die Baryt-, Natron- und Kali-Salze, weil die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren schwerer und die entsprechenden Salze der γ-Säure leichter löslich sind, während es sich beim Kalisalz umgekehrt verhält. In vielen Fällen, namentlich bei darauf folgender Verwendung der γ-Säure zur Darstellung von Azofarbstoffen, ist es jedoch zweckmässiger, die Trennung durch fraktionirte Fällung mit Diazoverbindungen zu vollziehen. Zu diesem Zwecke wird in der alkalisch gehaltenen Lösung der aus der Rohsulfurirung in bekannter Weise erhaltenen Natronsalze, die Menge der die γ-Disulfosäure begleitenden Naphtolsulfosäuren mit einer Lösung von salzsaurem Diazo-α-naphtalin von bekanntem Gehalt titrirt, was durch den Umstand ermöglicht wird, dass die γ-Disulfosäure im Gegensatz zu den anderen begleitenden Säuren mit genannter Diazoverbindung nicht sofort Farbstoff bildet. Entsprechend dem Ergebniss der Titrirungen werden nunmehr die begleitenden Naphtolsulfosäuren durch die äquivalente Menge irgend einer Diazoverbindung, wozu sich Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe: Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol etc. besonders gut eignen, ausgefällt. Die Farbstoffe werden eventuell nach Ausfällung mit Kochsalz abfiltrirt. Das Filtrat enthält das reine Natriumsalz der γ-Disulfosäure.

---

[1]) D. P.-A. F. Nr. 1964; Monit. scientif. 1885, 1263.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Sulfuriren von β-Naphtol unter den oben bezeichneten Arbeitsbedingungen.
2. Verfahren zur Reinigung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Ausfällen der dieselbe begleitenden Naphtolsulfosäuren mittelst Diazoverbindungen.
3. Verfahren zur Reinigung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Krystallisation ihrer Salze und nachträgliche Anwendung des sub 2. bezeichneten Verfahrens.

b) Darstellung von *G*-Säure aus β-Naphtylamindisulfosäure[1]).

22 kg β-naphtylamindisulfosaurer Baryt werden in 110 kg Wasser aufgelöst, mit 5 kg Schwefelsäure versetzt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts die gekühlte Lösung langsam mit 3,5 kg Natriumnitrit versetzt. Die hierdurch entstandene Diazoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages aus. Derselbe wird langsam in siedendes Wasser von 2 bis 3 Proc. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Die Lösung enthält nach beendeter Stickstoffentwickelung die freie β-Naphtol-γ-disulfosäure, welche entweder als Kalisalz abgeschieden oder unmittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird.

6. Darstellung der *R*-Disulfosäure aus der Schäffer'schen Säure. Nach einer Patentanmeldung von H. Baum[2]) verfährt man wie folgt. Gleiche Theile des gut getrockneten Kaliumsalzes der Schäffer'schen Säure und Kaliumpyrosulfats werden innig gemischt und unter Umrühren in 0,8 bis 1 Thl. (des angewandten Sulfosalzes) reines, auf 120 bis 130° erhitztes Schwefelsäurehydrat eingetragen. Sobald Alles in Lösung gegangen, wird die Mischung 5 bis 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt und dann erkalten gelassen. Dabei bildet sich fast ausschliesslich eine einzige, rothe Azofarbstoffe gebende Disulfosäure des β-Naphtols.

β-Naphtol-*A*-disulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Die Säure bildet weisse, seideglänzende, an der Luft zerfliessliche Nadeln. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das Baryumsalz: $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln. Das Natriumsalz bildet Warzen, die sehr leicht in Wasser löslich sind. In Alkohol, selbst in sehr verdünntem, ist es nur sehr wenig löslich.

β-Naphtol-*B*-disulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Diese Verbindung ist der isomeren Säure ganz ähnlich; sie ist nur noch zerfliesslicher an der Luft.

Das Baryumsalz: $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba + 8H_2O$, krystallisirt in kleinen, weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen. In Alkohol ist es sehr

---

[1]) D. R.-P. Nr. 35019 (vom 15. Januar 1884 ab). Patentanspruch 1. siehe S. 526. Patentanspruch 2. lautet: Darstellung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Erhitzen der diazotirten β-Naphtylamindisulfosäure mit Wasser. — [2]) D. P.-A. B Nr. 4199; ausgelegt den 13. September 1883, vergl. Patentblatt 1883, Nr. 38; Monit. scientif. 1883, 1121.

schwer löslich. Das Natriumsalz bildet weisse, rhombische Täfelchen oder Prismen, welche in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind.

β-Naphtoltrisulfosäure: $C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3H)_3\end{cases}$.

Die Darstellung einer Trisulfosäure des β-Naphtols ist in einem Patente [1]) der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. und von J. Levinstein [2]) beschrieben worden. Es ist nicht bekannt, ob diese Säure ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge isomerer Verbindungen ist. Als Ausgangsmaterial für die Bereitung dieser Trisulfosäure können ausser β-Naphtol noch die [2]) Mono- und Disulfosäuren desselben dienen.

Darstellung. 1. Man trägt nach D. R.-P. Nr. 22 038 1 Thl. β-Naphtol in 4 bis 5 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 bei 140 bis 150° ein und erhält das Gemisch so lange auf dieser Temperatur, bis eine Probe der Reaktionsmasse mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Natriumsalz der Säure dargestellt.

2. Nach Levinstein wird 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure bei 70 bis 80° sulfurirt und so eine Monosulfosäure dargestellt. In das Gemenge dieser mit Schwefelsäure werden 2 Thle. Schwefelsäure eingetragen und längere Zeit auf 120° erhitzt. Dabei entstehen Disulfosäuren. Nun fügt man 2 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt hinzu und erwärmt längere Zeit auf 150°. Auf diese Weise vermeidet man eine grössere Zerstörung des Naphtols und erhält befriedigende Ausbeute an Trisulfosäure. Letztere giebt mit Diazoxylol keine Farbe mehr.

Nitroso-β-naphtolsulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\NO\\SO_3H\end{cases}$.

Diese Säure wurde von R. Meldola [3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die β-Naphtolsulfosäure von Schäffer dargestellt. Zinn und Salzsäure führt sie in eine Amidonaphtolsulfosäure über. Durch Kondensation mit Phenolen und Aminen in Gegenwart von Schwefelsäure liefert sie Farbstoffe, welche die Sulfogruppe enthalten. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Weitere Details finden sich in dem zweiten Bande.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 22 038 vom 26. Mai 1882 ab. — [2]) Ber. (1883) **16**, 462. — [3]) Ber. (1880) **13**, 1994; (1881) **14**, 532.

Neunzehntes Kapitel.

Abkömmlinge fettaromatischer Kohlenwasserstoffe. — Aromatische Alkohole. — Aromatische Aldehyde.

Während in den letzten Kapiteln diejenigen Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe besprochen wurden, welche — mit Ausnahme einiger Halogenderivate — sich von dem Benzol und den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoffatomen des Benzolrestes durch andere Atome oder Atomgruppen ableiten, entstehen die aromatischen Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren nur durch Veränderung der Seitenketten. Diese Körperklassen können sich daher nicht von dem Benzol und anderen, eigentlichen aromatischen, nur aus Benzolresten bestehenden Kohlenwasserstoffen, wie Diphenyl, Diphenylbenzol, Triphenylbenzol oder Naphtalin, sondern nur aus den fett-aromatischen Kohlenwasserstoffen herleiten, und zwar entstehen sie durch Veränderung der in diesen vorhandenen, der Fettkörperreihe eigenthümlichen Reste. Demgemäss finden wir in den aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren dieselben für diese Körperklassen charakteristischen kohlenstoffhaltigen Atomgruppen, wie bei den entsprechenden Derivaten der Sumpfgasreihe; wir finden bei ihnen eine ganz analoge Bildungsweise und ein ganz analoges Verhalten, so weit das letztere eben durch das Vorhandensein jener Gruppen bedingt ist. Im Folgenden sind einige Repräsentanten jener Körperklassen und deren Abkömmlinge den entsprechenden Gliedern aus der Sumpfgasreihe gegenübergestellt.

Es entsprechen sich:

1. Benzylalkohol . . .	$C_6H_5 . CH_2(OH)$	und	Aethylalkohol . . . . $CH_3 . CH_2(OH)$,
Benzylchlorid . . .	$C_6H_5 . CH_2Cl$	„	Aethylchlorid . . . . $CH_3 . CH_2Cl$,
Benzylamin	$C_6H_5 . CH_2(NH_2)$	„	Aethylamin . . . . . $CH_3 . CH_2(NH_2)$,
Benzhydrol	$(C_6H_5)_2CH(OH)$	„	Isopropylalkohol . . $(CH_3)_2CH(OH)$,
Triphenylkarbinol	$(C_6H_5)_3C(OH)$	„	tertiärer Butylalkohol $(CH_3)_3C(OH)$,

2. Benzaldehyd . . .	$C_6H_5.COH$	und Acetaldehyd	$CH_3.COH$,
Benzalchlorid . .	$C_6H_5.CHCl_2$	„ Aethylidenchlorid .	$CH_3.CHCl_2$,
3. Benzophenon . .	$(C_6H_5)_2CO$	„ Aceton	$(CH_3)_2CO$,
4. Benzoësäure . . .	$C_6H_5.CO_2H$	„ Essigsäure	$CH_3.CO_2H$,
Benzoylchlorid. .	$C_6H_5.COCl$	„ Acetylchlorid	$CH_3.COCl$,
Benzamid	$C_6H_5.CONH_2$	„ Acetamid	CH_3CONH_2,
Benzotrichlorid .	$C_6H_5.CCl_3$	„ Methylchloroform . .	$CH_3.CCl_3$,
Benzonitril	$C_6H_5.CN$	„ Acetonitril	$CH_3.CN$.

11. Aromatische Alkohole.

Man unterscheidet bei den aromatischen Alkoholen, wie bei denjenigen der Fettkörperreihe, drei verschiedene Klassen, nämlich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Die primären enthalten die Gruppe — $CH_2.OH$, die sekundären die zweiwerthige Gruppe $=CH.OH$ und die tertiären die dreiwerthige Gruppe $\equiv C.OH$.

$C_6H_5.CH_2.OH$,	$(C_6H_5)_2CH.OH$,	$(C_6H_5)_3C.OH$.
(Phenylkarbinol)	(Diphenylkarbinol)	(Triphenylkarbinol [1])
(Benzylalkohol)	(Benzhydrol)	

a. Primäre Alkohole.

Bildung. 1. Monochloride oder Monobromide fett-aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche die Halogenatome in den Seitenketten enthalten, gehen meistens schon beim Kochen mit Wasser (Niederist) oder mit wässerigen Alkalien (Cannizzaro) in primäre Alkohole über:

$$\underset{\text{(Benzylchlorid)}}{C_6H_5.CH_2Cl} + H_2O = HCl + \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH}.$$

Beim Behandeln mit essigsaurem Kali verwandeln sich dieselben Körper in Essigäther, aus denen beim Verseifen mit Kalilauge essigsaures Kali und Alkohole entstehen:

$$\underset{\text{(Benzylchlorid)}}{C_6H_5.CH_2Cl} + CH_3.CO_2K = KCl + \underset{\text{(Essigsäurebenzyläther)}}{CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Essigsäurebenzyläther)}}{CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5} + KOH = CH_3.CO_2K + \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH}.$$

2. Aromatische Aldehyde werden direkt durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Alkohole verwandelt; auch entstehen die letzteren neben aromatischen Säuren beim Erhitzen der Aldehyde mit alkoholischem Kali (Cannizzaro):

---

[1]) Karbinol ist der von Kolbe gebrauchte Name für Methylalkohol: $CH_3.OH$.

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + H_2 = \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH},$$

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{2\,C_6H_5.COH} + KOH = \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH} + \underset{\text{(Benzoësaures Kalium)}}{C_6H_5.CO.OK}.$$

Verhalten. Die Wasserstoffatome in der Hydroxylgruppe der primären Alkohole sind durch Alkohol- oder Säureradikale vertretbar, wie in den Alkoholen der Sumpfgasreihe:

$$\underset{\text{(Essigsäurebenzyläther)}}{C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O}, \quad \underset{\text{(Benzyläthyläther)}}{C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5}.$$

Lässt man starke Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Chloride des Phosphors auf die Alkohole einwirken, so werden die Hydroxylgruppen derselben durch Chlor oder Brom ersetzt, und es entstehen Chlor- oder Bromsubstitutionsprodukte fett-aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Halogenen in den Seitenketten:

$$\underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH} + BrH = H_2O + \underset{\text{(Benzylbromid)}}{C_6H_5.CH_2Br}.$$

Oxydationsmittel verwandeln die primären Alkohole in Aldehyde und schliesslich in Säuren von demselben Kohlenstoffgehalt:

$$\underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2.OH} + O = H_2O + \underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH},$$

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + O = \underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H}.$$

Auch die aus den primären Alkoholen darstellbaren Chloride $R.CH_2Cl$ gehen bei der Oxydation in Säuren über. Aus Benzylchlorid konnte beim Kochen mit Salpetersäure Benzoësäure erhalten werden. Wahrscheinlich bildet sich auch hier zunächst Benzylalkohol.

b. Sekundäre Alkohole.

Die noch wenig untersuchten sekundären aromatischen Alkohole entstehen durch Reduktion der Ketone:

$$\underset{\text{(Diphenylketon)}}{C_6H_5.CO.C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{(Diphenylkarbinol)}}{C_6H_5.CH(OH).C_6H_5}.$$

Bei der Oxydation werden sie in Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt verwandelt.

c. Tertiäre Alkohole.

Von den tertiären aromatischen Alkoholen sind das Triphenylkarbinol und das ihm homologe Diphenyltolylkarbinol wegen ihrer Beziehungen zu den Anilinfarbstoffen, den Rosolsäuren und den

Phtaleïnen wichtig. Diese Alkohole entstehen durch Oxydation des Triphenylmethans und Diphenyltolylmethans:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH + O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}C(OH).$$

(Triphenylmethan) (Triphenylkarbinol)

In analoger Weise gehen die Derivate des Triphenylmethans in die entsprechenden Derivate des Triphenylkarbinols über:

$$(C_6H_4.NO_2)_3CH + O = (C_6H_4.NO_2)_3C(OH).$$

(Trinitrotriphenylmethan) (Trinitrotriphenylkarbinol)

Umgekehrt werden das Triphenylkarbinol, seine Homologen und Derivate durch Reduktion in Triphenylmethan resp. dessen Homologe und Derivate übergeführt.

Einige Derivate des Triphenylkarbinols und seiner Homologen, welche Amidogruppen, Hydroxylgruppen oder Karboxylgruppen enthalten, sind nur schwierig darstellbar und in freiem Zustande wenig bekannt, da sie leicht unter Abspaltung von Wasser in Kondensationsprodukte übergehen. Diese Kondensationsprodukte zeichnen sich — in ihren Verbindungen mit Säuren resp. Alkalien — gewöhnlich durch ihre schöne Farbe, durch ihre Affinität zu Fasern und Beizen aus und finden daher ausgedehnte Anwendung als Farbstoffe. Die betreffenden Amidoverbindungen werden gewöhnlich als Farbbasen bezeichnet. Sie sind im zweiten Bande dieses Werkes näher beschrieben.

Benzylalkohol: $C_6H_5.CH_2.OH$,

wird durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser[1]) oder durch Schütteln von Benzaldehyd mit wässeriger Kalilauge[2]) dargestellt und bildet ein schwach aromatisch riechendes, bei 204° siedendes Oel.

Der Aethyläther: $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$, welcher bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Alkohol gebildet wird, ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit.

Diphenylkarbinol (Benzhydrol): $(C_6H_5)_2CH.OH$,

entsteht durch Kochen von Benzophenon, alkoholischem Kali und Zink[3]). Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löslich und bildet feine, bei 68° schmelzende Nadeln. Es siedet bei 297 bis 298° (bei 748 mm Ba.).

[1]) Ann. **196**, 353. — [2]) Ber. (1881) **14**, 2394. — [3]) Ann. **184**, 174.

Tetramethyldi-*p*-amidobenzhydrol:

$$C_6H_4\begin{cases}[4]N(CH_3)_2\\[1]\end{cases}CH.OH.$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

Diese Base wurde zuerst von Michler und Dupertuis[1]) durch Reduktion von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach einem Patent[2]) der Badischen Anilin- u. Sodafabrik wird sie besser aus demselben Ausgangsmaterial durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer alkoholischer Lösung dargestellt.

Darstellung. 100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden in einem eisernen, mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heiss gelöst sind. Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° C. erhitzt, und unter anhaltendem Rühren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach etwa 48stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduktion der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Lösung von dem Niederschlag und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Produkt zunächst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelöst. Die saure und filtrirte Lösung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmäligen Zusatz von Natronlauge fraktionirt gefällt. Die Fraktionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grüne Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrolsalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveränderter Ketonbase. Die restirende Lösung wird dann durch überschüssige Natronlauge vollends gefällt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

In derselben Weise verläuft die Darstellung des Tetraäthyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraäthyldiamidobenzophenon.

Die Base ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet kleine, bei 96° schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen in Aether oder Eisessig sind intensiv blau gefärbt. Beim Kochen der Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit primären, sekundären oder tertiären Aminen entstehen die Leukobasen von Farbstoffen. (Vergl. hierüber das Kapitel „Methylviolett“ in dem zweiten Bande dieses Werkes.)

---

[1]) Ber. (1876) 9, 1900. — [2]) D. R.-P. Nr. 27032 vom 23. Oktober 1883 ab.

Triphenylkarbinol[1]): $C_{19}H_{16}O = C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$.

Dieser tertiäre Alkohol entsteht durch Oxydation von Triphenylmethan, am besten mit Chromsäure in einer Lösung von Eisessig. Er ist leicht in Benzol, Aether oder Alkohol löslich und bildet aus Benzol monokline, bei 159° schmelzende Krystalle. Bei der Destillation geht er unzersetzt bei 360° über.

Tri-*p*-nitrotriphenylkarbinol[2]):

$$C_{19}H_{13}N_3O_7 = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NO_2\\[1]C_6H_4[4]NO_2,\\[1]C_6H_4[4]NO_2\end{cases}$$

bildet sich durch Oxydation von Trinitrotriphenylmethan. Es ist schwer in heissem Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff, leichter in Eisessig oder Benzol löslich und schmilzt bei 172°. Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird es in *p*-Rosanilin verwandelt.

Di-*p*-amidotriphenylkarbinol[3]): $C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\[1]C_6H_4[4]NH_2.\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$

Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzotrichlorid, auch in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von Chlorzink, wird Diphenylbenzamidin (Benzenyldiphenylamidin): $C_6H_5.C\begin{cases}N.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$, gebildet. Man kann jedoch den Versuch so leiten, dass das Benzotrichlorid nicht auf den Ammoniakrest, sondern auf den Benzolrest des Anilins wirkt und zwar wendet man zu diesem Behufe eine Methode an, welche der Coupier'schen Fuchsindarstellung ähnlich ist. Es entsteht auch, wenn man *p*-Amidobenzophenon mit Fünffachchlorphosphor behandelt und das entstandene Chlorid mit Anilin und koncentrirter Schwefelsäure zusammenbringt.

Darstellung. 40 Thle. salzsaures Anilin, 45 Thle. Nitrobenzol, 40 Thle. Benzotrichlorid und 5 Thle. Eisenfeile werden zusammengebracht und am aufsteigenden Kühler drei bis vier Stunden bei 180° erhitzt. Die blauviolette Schmelze wird dann in heisses Wasser gegossen und zunächst das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Die violette Lösung wird nach Zusatz von etwas Salzsäure filtrirt und der Rückstand wiederholt mit angesäuertem

[1]) Hemilian, Ber. (1874) **7**, 1206; E. und O. Fischer, Ann. (1878) **194**, 271; Ber. (1881) **14**, 1944. — [2]) E. und O. Fischer, Ann. (1878) **194**, 256. — [3]) Ber. (1882) **15**, 234.

Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Diamidotriphenylkarbinol in kleinen, dunkelblauen Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt. Alkalien scheiden aus der Lösung dieses Salzes die freie Base ab.

Das Diamidotriphenylkarbinol ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, undeutlichen, schwach gelb gefärbten Krystallen, die schon unter 100° zu einem blauvioletten Oel schmelzen. Von verdünnten Säuren wird es mit blassvioletter, beim Kochen rothviolett werdender Farbe gelöst. Ueberschüssige koncentrirte Mineralsäuren entfärben die Lösung. Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nur schwach ausgeprägt, da die Salze schon beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt werden. Durch Reduktionsmittel wird es in Di-*p*-amidotriphenylmethan umgewandelt. Jodmethyl erzeugt das Jodmethylat des Malachitgrüns. Analog reagiren Jodäthyl, Jodamyl u. s. w. und liefern die entsprechenden grünen Farbstoffe, welche auch aus Diäthylanilin, Diamylanilin etc. mit Benzotrichlorid und Chlorzink gebildet werden. Erhitzt man Diamidotriphenylkarbinol mit Anilinchlorhydrat auf 180 bis 200°, so entsteht ein blaugrüner, wohl dem Anilinblau analoger Farbstoff.

Diphenyl-*m*-tolylkarbinol: $C_{20}H_{18}O = C(OH)\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[3]CH_3 \end{cases}$,

krystallisirt aus Ligroïn meistens in sechsseitigen Tafeln oder Prismen, welche leicht in Aether, Benzol und Alkohol, schwieriger in Ligroïn löslich sind. Es siedet unzersetzt. Bei der Oxydation entsteht eine nicht näher untersuchte Säure.

---

12. Aldehyde.

Bildung. 1. Nach Etard[1]) verbinden sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit Chromylchlorid zu charakteristischen Doppelverbindungen, welche nach den Formeln $K(CrO_2Cl_2)_2$ resp. $(K-2H).(CrO_2Cl_2)_2$ zusammengesetzt sind. Diese Chromverbindungen gehen, wenn die Kohlenwasserstoffe Methylgruppen enthalten, beim Kochen mit Wasser in Aldehyde über.

2. Aldehyde entstehen durch gemässigte Oxydation primärer Alkohole. Hierauf beruht die technische Darstellung des Benzalde-

[1]) Ann. chim. phys. (1881) [5] **22**, 218; Compt. rend. (1878) **87**, 989; (1880) **90**, 534; (1883) **93**, 909. Ber. (1880) **13**, 929; (1881) **14**, 525, 848; (1884) **17**, 1462.

hydes durch Kochen von Benzylchlorid mit salpetersauren Salzen. Zuerst bildet sich nämlich Benzylalkohol, der dann durch die in Freiheit gesetzte Salpetersäure oxydirt wird.

3. Die Aldehyde können bekanntlich als Anhydride von zweiatomigen Alkoholen aufgefasst werden, deren Hydroxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:

$$\underset{\text{(Benzylenglykol)}}{C_6H_5.CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} - H_2O = \underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.CH{<}O}.$$

Da nun, wie es scheint, diese zweiatomigen Alkohole sehr unbeständig sind und leicht unter Abspaltung von Wasser in Aldehyde übergehen, so treten die letzteren überall da auf, wo — der Analogie nach — die Bildung jener Alkohole zu erwarten ist. So liefert z. B. das aus Toluol oder Benzylchlorid darstellbare Benzalchlorid (Benzylenchlorid): $C_6H_5.CHCl_2$, beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit wässerigen Alkalien Benzaldehyd:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + H_2O + C_6H_5.CHO.$$

Wahrscheinlich beruht auch auf einer derartigen Reaktion die von K. Reimer[1]) entdeckte Bildung aromatischer Oxyaldehyde beim Kochen von Phenolen mit Chloroform und Alkalien. Die Reaktion verläuft bei Phenol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + 2H_2O + C_6H_4(OH)COH.$$

Hierbei bildet sich vielleicht zunächst aus Phenolkalium und Chloroform ein Körper $C_6H_4\begin{cases}OK\\CHCl_2\end{cases}$, welcher bei der Einwirkung von Kalilauge in den Oxyaldehyd übergeht.

4. Aromatische Aldehyde können ferner durch Reduktion aromatischer Säuren erhalten werden, oder wenn man die Kalksalze derselben mit ameisensaurem Kalk destillirt [Piria][2]):

$$\underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H} + H_2 = H_2O + \underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH},$$

$$\underset{\text{(Benzoësaurer Kalk)}}{(C_6H_5.CO_2)_2Ca} + \underset{\text{(Ameisensaurer Kalk)}}{(COOH)_2Ca} = 2CaCO_3 + \underset{\text{(Benzaldehyd)}}{2C_6H_5.COH}.$$

Verhalten. Die aromatischen Aldehyde verhalten sich ganz analog den entsprechenden Verbindungen der Sumpfgasreihe.

1. Durch Reduktionsmittel werden sie in aromatische Alkohole, durch Oxydationsmittel in aromatische Säuren umgewandelt. Bei der Einwirkung concentrirter, alkalischer Lösungen werden die Aldehyde gleichzeitig reducirt und oxydirt:

---

[1]) Ber. (1876) 9, 423, 824, 1268. — [2]) Ann. (1856) 100, 104.

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{2\,C_6H_5.COH} + KOH = \underset{\text{(Benzylalkohol)}}{C_6H_5.CH_2OH} + \underset{\text{(Benzoësaures Kalium)}}{C_6H_5.CO.OK}.$$

2. Fünffachchlorphosphor verwandelt die Aldehyde in Dichloride, indem der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt wird:

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + PCl_5 = POCl_3 + \underset{\text{(Benzalchlorid)}}{C_6H_5.CHCl_2}.$$

3. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu Doppelverbindungen, welche als Aether der entsprechenden unbekannten zweiwerthigen Alkohole (s. o.) angesehen werden können:

$$C_6H_5.COH + SO_3HNa = C_6H_5.CH\begin{matrix}OH\\ SO_3Na\end{matrix}.$$

4. Lässt man aromatische Aldehyde (oder die denselben entsprechenden Dichloride) in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, z. B. von Essigsäureanhydrid, auf essigsaures Natrium einwirken, so entstehen nach W. H. Perkin[1]) ungesättigte Säuren der Zimmtsäurereihe:

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + \underset{\text{(Essigsaures Natrium)}}{CH_3.CO_2Na} - H_2O = \underset{\text{(Zimmtsaures Natrium)}}{C_6H_5.CH=CH.CO_2Na}.$$

5. Ammoniak und Aminbasen wirken auf Aldehyde ein und liefern je nach der Konstitution der angewandten Substanzen einfache oder komplicirt zusammengesetzte Verbindungen.

Freie primäre Monamine von dem Typus des Anilins[2]) (1 Mol.) vereinigen sich mit Aldehyden (1 Mol.) unter Austritt von Wasser zu Substanzen, welche durch Kochen mit Säuren wieder in Amine und Aldehyde zerfallen:

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} = H_2O + \underset{\text{(Benzylenanilin)}}{C_6H_5.CH=N.C_6H_5}.$$

Die in analoger Weise aus primären Meta- oder Paradiaminen hervorgehenden Aldehydkondensationsprodukte sind ebenfalls gegen Säuren unbeständig. Dagegen liefern die Orthodiamine die sogenannten Aldehydine, die sich durch ihre Beständigkeit gegen Säuren auszeichnen.

Mit Hydrazinen[3]) vereinigen sich die Aldehyde ebenfalls unter Austritt von Wasser zu meist gut charakterisirten Verbindungen. Phenylhydrazin kann als Reagens auf Aldehyde (und Ketone) dienen.

---

[1]) Ber. (1875) **8**, 1599; vergl. R. Fittig, ibid. (1881) **14**, 1824; (1883) **16**, 1436. — [2]) Vergl. Ber. (1884) **17**, 2938. — [3]) Ann. (1878) **190**, 134; Ber. (1883) **16**, 661; (1884) **17**, 572.

In allen diesen Fällen werden die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe der Basen zur Wasserbildung verwendet.

Eine ganz andere Reaktion spielt sich jedoch ab, wenn man die Aldehyde mit den Salzen von primären, sekundären oder tertiären Aminen in der Hitze zusammenbringt; unterstützt wird dieselbe durch die Gegenwart von Kondensationsmitteln. In diesem Falle nämlich tritt ebenfalls unter Wasserbildung eine Kondensation ein, aber die Wasserstoffatome werden dabei in der Regel zwei Benzolresten der Basen entnommen. Es kondensiren sich also dann stets 2 Mol. Base mit 1 Mol. Aldehyd.

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + 2\,\underset{\text{(Salzsaures Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HCl} = C_6H_5.CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2.HCl\\C_6H_4.NH_2.HCl\end{cases} + H_2O,$$

(Salzsaures Diamidotriphenylmethan)

$$\underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.COH} + 2\,\underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_6H_5.N(CH_3)_2} = C_6H_5.CH\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4N.(CH_3)_2\end{cases} + H_2O.$$

(Tetramethyldiamidotriphenylmethan)

Eine Ausnahme bildet das Chinaldin und dessen Homologe; bei diesen werden zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe entnommen.

Kondensationsmittel.

Unter Kondensation versteht man gewöhnlich diejenigen Synthesen von organischen Substanzen, welche unter Austritt von Wasser oder Halogenwasserstoffsäuren in der Art erfolgen, dass zwei oder mehrere gleichartige oder ungleichartige Moleküle unter Bindung von Kohlenstoffatomen zusammentreten. Substanzen, welche derartige Reaktionen hervorrufen oder begünstigen, heissen Kondensationsmittel.

Von den Kondensationsmitteln sind bisher folgende zur Anwendung gekommen: Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink, Zinntetrachlorid, verdünnte Natronlauge, wasserfreies essigsaures Natron, saures Kaliumsulfat[1]), wasserfreie Oxalsäure[2]), Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Phosgen, Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid.

Das Chlorzink: $ZnCl_2$ (Mol.-Gew. 136), wird in der Farbentechnik sowohl in fester Form als wasserentziehendes Mittel (Kondensationsmittel) als auch in Lösung als Fällungsmittel, z. B. um Farbstoffe als Zinkdoppelsalze abzuscheiden, angewendet. In fester Form bildet es entweder ein trockenes Pulver oder in geschmolzenem Zustande harte Stücke. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicken, stark ätzenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und siedet zwischen 676 und 683° ohne Zersetzung. Von Wasser und Alkohol wird es leicht gelöst. Die wässerige Lösung von reinem Chlorzink verliert beim Abdampfen Salzsäure, wobei das Chlorzink theilweise in Zinkoxychlorid übergeht. Beim Stehen einer sehr koncentrirten, mit Salzsäure

[1]) Ber. **16**, 150; D. R.-P. Nr. 23775 vom 27. Juli 1882 ab; erloschen. — [2]) Ber. **17**, 1078, 1893.

angesäuerten, wässerigen Lösung scheidet sich die Verbindung $ZnCl_2 + H_2O$ in oktaëdrischen Krystallen ab. Mit vielen anorganischen und organischen Chloriden namentlich auch mit salzsauren Salzen von Farbbasen bildet das Chlorzink Doppelsalze. Dergleichen Verbindungen sind z. B. $2KCl + ZnCl_2$, $2NaCl + ZnCl_2$, 2 (oder 3) $NH_4Cl + ZnCl_2$, ferner die Zinkdoppelsalze von Bittermandelölgrün oder Methylenblau. Mit Ammoniak geht das Chlorzink eine sehr beständige Verbindung ein, welche als Chlorzink-Ammoniak: $ZnCl_2 + NH_3$ bekannt ist. Dieser Körper entsteht beim Sättigen von wasserfreiem Chlorzink mit trockenem Ammoniakgas. Beim Auflösen von Chlorzink in wässerigem Ammoniak werden je nach der Koncentration verschiedene Verbindungen von Ammoniak mit Chlorzink erhalten, nämlich $ZnCl_2$ mit 2,4 oder $5NH_3$, von denen die letzteren noch je 1 Mol. H_2O enthalten. Werden diese Substanzen erhitzt, so verlieren sie Ammoniak (resp. auch Wasser) und gehen schliesslich in das Chlorzinkammoniak, $ZnCl_2 + NH_3$, über. (Vergl. S. 280).

Als wasserentziehendes Mittel dient das feste Chlorzink, z. B. bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin oder Diäthylanilin zu den Leukobasen des Bittermandelölgrüns resp. Brillantgrüns, ferner von Phtalsäureanhydrid und Chinaldin zu Chinophtalon.

Prüfung. Das feste Chlorzink soll sich in Wasser klar lösen und beim Lösen möglichst wenig Rückstand von Zinkoxyd — von der Zersetzung des Zinkoxychlorids herrührend — liefern. Der Gehalt einer Chlorzinklösung (Chlorzinklauge, Zinklauge) an Chlorzink, wie sie zum Ausfällen von Farbstoffen in Gestalt von Zinkdoppelsalzen (s. o.) Anwendung findet, wird am einfachsten und schnellsten mit dem Aräometer ermittelt.

Benzaldehyd, Bittermandelöl: $C_7H_6O = C_6H_5.COH$.

Der Benzaldehyd wurde früher aus dem in den bitteren Mandeln, Pfirsichkernen etc. vorkommenden Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, gewonnen, welches durch das auch in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin unter Aufnahme von Wasser in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl zerfällt: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O$. Er entsteht ausserdem durch Oxydation des Benzylalkohols, beim Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und salpetersauren Salzen, z. B. Nitraten des Bleis [Lauth und Grimaux][1]), Kupfers oder Natriums, beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser oder Alkalien[2]), oder wenn man Benzalchlorid mit koncentrirter Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelt [Oppenheim][3]). Piria[4]) erhielt ihn durch Destillation von benzoësaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk. Von den übrigen sehr zahlreichen Bildungsweisen des Benzaldehyds sei noch erwähnt, dass er auch beim Ueberleiten von Benzoësäure oder

---

[1]) Ann. (1867) **143**, 80. — [2]) Cahours, ibid. (1863) Suppl. **2**, 253; vergl. Wicke, ibid. (1857) **102**, 356. — [3]) Ber. (1869) **2**, 213. — [4]) Ann. (1856) **100**, 104.

Phtalsäure über glühenden Zinkstaub [Baeyer][1]) erzeugt werden kann.

Darstellung. 1. Benzylchlorid (1 Thl.) und Salpeter, Bleinitrat ($1^1/_2$ Thle.) oder Kupfernitrat und Wasser (10 Thle.) werden mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, während ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat hindurchgeht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt zur Hälfte abdestillirt und das übergegangene, auf Wasser schwimmende Oel abgehoben und destillirt. Dasselbe besteht wesentlich aus Bittermandelöl. Um es rein zu erhalten, behandelt man es mit saurem schwefligsaurem Natrium, wäscht die entstehende Krystallmasse mit Alkohol und zersetzt sie mit Säuren oder Soda.

2. H. Schmidt liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd durch Einwirkung von in Wasser vertheiltem Mangandioxyd auf ein Gemenge von wesentlich 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Benzalchlorid, welches man durch Chloriren von Toluol, bis die Flüssigkeit ein spec. Gew. 1,175 hat, erhält, patentiren (D. R.-P. Nr. 20909 vom 22. März 1882 ab). Zu demselben Zwecke kann auch ein Gemenge von Benzylbromid und Benzalbromid verwendet werden. Der Process soll sich glatt nach folgender Gleichung vollziehen:

$$2\,C_6H_5\,.\,CH_2Cl + C_6H_5\,.\,CHCl_2 + 2\,MnO_2 = 3\,C_6H_5\,.\,COH + 2\,MnCl_2 + H_2O.$$

Zur Ausführung des Verfahrens wird das Gemisch von 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Benzalchlorid mit der sechsfachen Menge Wasser versetzt und 2 Mol. Mangandioxyd oder die entsprechende Menge fein gepulverter Braunstein zugefügt. Man kocht am Rückflusskühler so lange, bis alles Chlorid in Aldehyd übergeführt ist. Der Aldehyd wird mit Wasserdampf abdestillirt und in bekannter Weise gereinigt. Von substituirtem Benzyl-Benzalchlorid ausgehend können in derselben Weise substituirte Benzaldehyde gewonnen werden. Die Chloride können durch die Bromide ersetzt werden. Die Operation kann auch unter Druck ausgeführt werden. Bei Anwendung der Oxyde des Bleis und Eisens wird in derselben Weise Benzaldehyd erhalten. Statt Wasser kann beispielsweise Alkohol zugesetzt werden. Patentanspruch: Die Darstellung von Benzaldehyd durch Einwirkung von in Wasser vertheiltem Mangandioxyd auf ein Gemenge von 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Benzalchlorid oder 2 Mol. Benzylbromid und 1 Mol. Benzalbromid.

3. Benzalchlorid wird durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalilauge in eisernen Kesseln unter Druck gesetzt. Man kann nach J. F. Espenschied[2]) die Zersetzung auch ohne Druck in Kesseln mit Rückflusskühlern und Rührern vornehmen, wenn man an Stelle der Aetzlauge Kalkmilch anwendet oder der Aetzlauge Schlämmkreide oder schwefelsauren Baryt oder Barytwasser und unlösliche, fein vertheilte Substanzen zusetzt. Hierdurch wird eine Emulsion gebildet, durch deren Erhitzung die Zersetzung der Benzalchloride gefördert wird. Die Reinigung des Bittermandelöls mittelst Dampf und Natriumdisulfit erfolgt wie oben.

4. Emil Jacobsen[3]) hat sich ein Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Essigsäure, Ameisensäure etc. oder deren Aethern in Gegenwart von Metallchloriden, Metalloxyden, Sulfiden oder beliebiger anderer Metallsalze patentiren lassen. So liefert Benzalchlorid

---

[1]) Ann. (1866) **140**, 295. — [2]) D. P.-A. Nr. 47187 (eing. 4. Dec. 1880). — [3]) D. R.-P. Nr. 11494 v. 7. Dec. 1879 und Zusatz D. R.-P. Nr. 13127 vom 25. Mai 1880. Chem. Ind. (1880) **3**, 384; (1881) **4**, 202; Ber. (1881) **14**, 1425.

(1 Mol.) beim Erwärmen mit Eisessig (2 Mol.), welcher mit einigen Procenten Chlorzink versetzt ist, auf dem Wasserbade Benzaldehyd, Acetylchlorid und Salzsäure.

Das Bittermandelöl bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 179 bis 180° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,053 besitzt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es geht schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter mit Oxydationsmitteln in Benzoësäure über. Durch alkoholisches oder besser wässeriges Kali wird es in Benzylalkohol und benzoësaures Kali übergeführt. Ammoniak erzeugt mit Benzaldehyd wesentlich Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5 . CH)_3N_2$. Aus Anilin entsteht unter Abspaltung von Wasser Benzylenanilin: $C_6H_5 . CH = N . C_6H_5$. Aus Benzaldehyd und *o*-Toluidin wird in analoger Weise das Benzylen-*o*-toluidin: $C_6H_5 . CH = N . C_6H_4 . CH_3$, erhalten. Von Phosphorsuperchlorid wird er in Benzalchlorid verwandelt. Wird der Benzaldehyd mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium oder Kalium geschüttelt, so entstehen krystallinische, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen von der Formel $C_6H_5 . CH<\begin{matrix}SO_3Na\\OH\end{matrix}$ und $C_6H_5 . CH<\begin{matrix}SO_3K\\OH\end{matrix}$, welche durch Säuren oder Alkalien unter Rückbildung von Benzaldehyd Zersetzung erleiden. Wird Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gekocht, so entstehen Zimmtsäure und Wasser (Perkin). Analog wie essigsaures Natron verhalten sich die Salze anderer Fettsäuren. Aceton und Benzaldehyd kondensiren sich zu Monobenzylidenaceton und Dibenzylidenaceton. Salpetersäure verwandelt den Aldehyd in *m*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd.

Phenole und Amine besitzen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, namentlich von Salzsäure oder Chlorzink, die Fähigkeit, mit Benzaldehyd Kondensationsprodukte zu liefern. Anilin erzeugt Diamidotriphenylmethan, Dimethylanilin Tetramethyldiamidotriphenylmethan, woraus durch Oxydationsmittel das sogenannte Bittermandelölgrün gewonnen wird. Von den Dimethyltoluidinen liefern nur die Ortho- und die Metaverbindung Kondensationsprodukte. Wird ein Gemenge von 20 Thln. Benzaldehyd, 70 Thln. Dimethylanilin und 30 Thln. Chlorpikrin erhitzt, so entstehen nach M. Salzmann und F. Krüger[1]) violette und grüne Farbstoffe, welche durch fraktionirte Fällung aus essigsaurer Lösung trennbar sind.

[1]) D. R.-P. Nr. 12096 v. 17. März 1880; Chem. Ind. (1880) 4, 11.

Anwendung. Der Benzaldehyd dient besonders zur Darstellung von grünen Farbstoffen (Bittermandelölgrün und ähnlichen Farbstoffen), Benzoësäure und Zimmtsäure.

Handelsprodukt und Prüfung. Der Benzaldehyd kommt in ziemlich reinem Zustande in den Handel. Er enthält meistens Benzoësäure und gechlorte Benzaldehyde resp. gechlorte Benzoësäuren, bisweilen auch Nitrobenzol.

Bei seiner Prüfung wird der Siedepunkt (am besten im Kohlensäurestrome) und das specifische Gewicht bestimmt; von 176 bis 180° müssen 90 Volumprocente übergehen. 10 ccm des Benzaldehyds müssen sich in 100 ccm einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium von 15° Bé. bei 40 bis 50° vollständig auflösen. Schüttelt man diese Lösung mit Aether, so wird etwa vorhandene Benzoësäure durch den Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers dürfen keine stechend riechenden Oeltröpfchen von Chlorbenzyl zurückbleiben. Ein Gehalt an Chlor wird durch Erhitzen einer kleinen Probe des Aldehyds mit einem Kügelchen Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Filtriren, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat nachgewiesen.

Der Benzaldehyd wird öfters mit dem ihm ähnlich riechenden Nitrobenzol verfälscht. Das letztere unterscheidet sich von dem Benzaldehyd einmal dadurch, dass es stickstoffhaltig ist (Probe durch Glühen mit einem erbsengrossen Stückchen Natrium im Reagensglase und Prüfung auf Cyannatrium mit Eisenchlorid haltigem Eisenvitriol und Salzsäure), dann dass es durch Behandeln mit Natrium nicht angegriffen wird, während Benzaldehyd eine weisse, gelatinöse Masse (nach Church ein Gemenge der Natriumverbindung des Benzaldehyds mit der des Benzylalkohols) liefert und dadurch, dass es durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Azoxybenzol verwandelt wird, während der Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure übergeht. Bourgoin[1]) vermischt, um Nitrobenzol im Bittermandelöl zu erkennen, 2 Thle. Oel mit 1 Thl. Kalilauge; bei Gegenwart von Nitrobenzol färbt sich die Mischung grün. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere gelb, die obere grün gefärbt ist; nach mehrstündigem Stehen verwandelt sich die grüne Schicht in eine rothe.

[1]) Ber. (1872) 5, 293.

Die Analyse einiger Handelsprodukte gab folgende Resultate:

Nr.	Spec. Gew. bei 15°	Löslichkeit in $NaHSO_3$	Es gingen von 100 ccm über bis					
			176°	177°	178°	179°	180°	181°
1	1,0525	gut	3	22	76	87	90	—
2	1,0515	gut	2	13	71	85	90	—
3	1,055	nicht vollst.	6	15	57	79	87	90
4	1,055	gut	4	41	78	86	90	—
5	1,0515	fast vollst.	4	46	80	89	—	—
6	1,0575	gut	2	12	68	83	89	90

m-Chlorbenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]Cl\end{cases}$.

Nach H. Müller[1]) in Hersfeld wird durch Chloriren von Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, z. B. von Chlorzink (siehe Patentansprüche in der Anmerkung) mit oder ohne Jod, *m*-Chlorbenzaldehyd erhalten. Derselbe Körper entsteht durch Ersatz der Amidogruppe in dem *m*-Amidobenzaldehyd durch Chlor nach der Methode von Sandmeyer. Letzteres Verfahren wurde den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) patentirt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 30 329 vom 12. Juni 1883 (theilweise abhängig von Patent Nr. 19 768. Die ersten beiden Patentansprüche lauten: I. Darstellung von Chlor- und Brombenzaldehyd durch direktes Chloriren oder Bromiren von Benzaldehyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel. II. Verwandeln dieses Chlor- bezw. Brombenzaldehyds durch Nitriren in Orthonitrochlor-(brom-)benzaldehyd). — Ferner D. R.-P Nr. 33 064 vom 6. Mai 1885 ab; Zusatz zu Patent Nr. 30 329. Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo. Die ersten beiden Patentansprüche lauten: I. Darstellung von Metachlorbenzaldehyd, Siedep. 210 bis 213°, von Dichlorbenzaldehyd, Siedep. 240 bis 243° und von Metabrombenzaldehyd, Siedep. 233 bis 236° durch direktes Chloriren beziehungsweise Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium, Bromzink, und von Metallchloriden, wie Eisenchlorid, Chloraluminium, Quecksilberchlorid. II. Verwandeln des Metachlorbenzaldehyds und Metabrombenzaldehyds durch Nitriren in je zwei Metachlororthonitrobenzaldehyde (Schmelzp. 78° und ölig) und in zwei Metabromorthonitrobenzaldehyde (Schmelzp. 74° und ölig). — [2]) D. R.-P. Nr. 31 842 vom 5. August 1884. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung von *m*-Chlorbenzaldehyd aus der Diazoverbindung des Amidobenzaldehyds durch Erhitzen dieser Verbindung mit Kupferchlorür.

Darstellung. a. Nach D. R.-P. Nr. 33 064. Man leitet durch eine gleichmässige Mischung von 50 bis 60 Thln. Chlorzink und 100 Thln. Benzaldehyd so lange Chlor, bis das Gewicht der Mischung sich um 32 Thle. vermehrt hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser und treibt den abgeschiedenen Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über. Durch Destillation wird derselbe von unverändertem Benzaldehyd und Dichlorbenzaldehyd (s. u.) befreit.

b. Nach D. R.-P. Nr. 31 842. Man reducirt 50 Thle. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 225 Thln. Zinnchlorür und 300 Thln. Salzsäure, kühlt die Lösung auf 0° ab und lässt eine Auflösung von 23 Thln. Natriumnitrit in 90 Thln. Wasser langsam einfliessen. Die so erhaltene Lösung von Diazobenzaldehydchlorid lässt man in eine siedende Lösung von Kupferchlorür einfliessen und treibt schliesslich den gebildeten Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über.

Der *m*-Chlorbenzaldehyd bildet eine farblose, bei 210 bis 213° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,246 bei 15°, deren Geruch demjenigen des reinen Benzaldehyds sehr ähnlich ist. Durch Behandeln mit Salpetersäure geht er vorwiegend in den bei 78° schmelzenden *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd über, welcher aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt und mit Aceton und Natronlauge in Chlorindigo verwandelt wird. Daneben entsteht ein isomerer, öliger Körper.

m-Brombenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]Br\end{cases}$,

wird nach H. Müller[1]) in ganz analoger Weise wie das *m*-Chlorbenzaldehyd dargestellt und bildet ein schweres Oel vom spec. Gew. 1,56; er riecht eigenthümlich blumenartig und siedet bei 233 bis 236° C. Beim Nitriren geht er in zwei isomere Orthonitro-*m*-brombenzaldehyde über, von denen der hauptsächlich gebildete Körper aus heissem Benzin in weissen, bei 73 bis 74° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der isomere Körper bildet ein Oel. Beide Nitroderivate gehen mit Aceton und Natronlauge in Indigoderivate über.

p-Chlorbenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]Cl\end{cases}$,

wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg dargestellt, dann von Jackson und White[2]) und Käswurm[3]) genauer untersucht. Letzterer stellte ihn aus *p*-Chlorbenzalchlorid und Schwefelsäure dar.

Der *p*-Chlorbenzaldehyd ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und krystallisirt in weissen, bei 47,5° schmelzenden Platten. Sein Siedepunkt liegt bei 210 bis 213°. Mit

---

[1]) D. R.-P. Nr. 33 064 vom 6. Mai 1885 ab. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1043. — [3]) Ber. (1886) **19**, 742.

Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Diphenylamin kondensirt er sich zu Leukobasen von grünen Farbstoffen.

Dichlorbenzaldehyd: $C_6H_3Cl_2.COH$.

Ein Gemenge von isomeren Dichlorbenzaldehyden wird nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) aus dem rohen Dichlorbenzylidenchlorid erhalten, welches man bei der Einwirkung von Chlor auf Dichlortoluol (Siedepunkt 194 bis 200°) bei ca. 150 bis 170° darstellen kann.

Darstellung. Zur Umwandlung des Dichlorbenzylidenchlorids in den Aldehyd digerirt man das erstere mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid bei 40 bis 50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Zur weiteren Reinigung wird der Aldehyd in die Disulfitverbindung umgewandelt, und letztere in Gegenwart von Soda mit Wasserdampf behandelt. Der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Aldehyd wird scharf gepresst und destillirt. Hierbei geht die Hauptmenge bei 234° (uncorr.) über.

Das Gemenge der Dichlorbenzaldehyde siedet der Hauptsache nach bei 234°. Darunter entsteht hauptsächlich ein bei 57 bis 58° schmelzender Dichlorbenzaldehyd. Wird letzterer bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure, welche aus 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Thln. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. besteht, eingetragen und das Reduktionsprodukt in Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein Orthonitrodichlorbenzaldehyd ab, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 136 bis 138° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Nitrokörper geht mit Aceton und Natronlauge in Tetrachlorindigo über.

Nitrobenzaldehyde.

Die drei der Theorie nach möglichen Modificationen des Nitrobenzaldehyds sind bekannt. Wird Benzaldehyd nitrirt, so entsteht ein Gemenge von *o*-Nitrobenzaldehyd (20 bis 25 Proc.) und *m*-Nitrobenzaldehyd (100 bis 105 Proc.), aus dem jedoch nur die letztere Verbindung in reinem Zustande isolirbar ist. Die Ortho- und die Paraverbindung (und wahrscheinlich auch das Metaderivat) lassen sich in reinem Zustande durch Oxydation der entsprechenden Nitro-

[1]) D. R.-P. Nr. 32238 vom 28. März 1884, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 19768 vom 24. Februar 1882. Patentanspruch (abhängig vom Patente Nr. 30329) siehe unter Indigo; R. Gnehm, Ber. (1884) 17, 752.

zimmtsäuren (s. d.) erhalten. Sie können auch dargestellt werden, wenn man die Aethyläther der Nitrozimmtsäuren nitrirt und die auf diese Weise gebildeten Dinitroderivate, welche eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten, oxydirt. Die Nitrobenzaldehyde verhalten sich analog wie Benzaldehyd. Durch Oxydationsmittel gehen sie in Nitrobenzoësäuren über. Mit saurem schwefligsaurem Natrium vereinigen sie sich zu krystallinischen Verbindungen. Alkoholisches oder wässeriges Kali verwandelt sie in Nitrobenzylalkohole und Nitrobenzoësäuren. Werden die Nitrobenzaldehyde in Gegenwart von Chlorzink mit Basen der aromatischen Reihe zusammengebracht, so entstehen Kondensationsproducte[1]), von denen die wichtigsten, die Abkömmlinge des Triphenylmethans, bereits früher besprochen sind.

o-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[2]NO_2\end{cases}$,

entsteht nach Rudolph[2]) neben der isomeren Metaverbindung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Bittermandelöl, nach Gabriel und Rudolf Meyer[3]) bei der Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.NO\\[2]NO_2\end{cases}$, mit Chromsäurelösung und nach P. Friedländer und R. Henriques[4]) bei der Oxydation von *o*-Nitrozimmtsäure oder des aus dem Aether der letzteren dargestellten Nitroderivates.

Darstellung[5]). 50 g *o*-Nitrozimmtsäure in dem rohen Zustande, wie sie aus den Fabriken bezogen werden kann, werden in 2½ Liter Wasser suspendirt und mit Sodalösung neutralisirt. Hierauf wird kolirt und filtrirt, um die schmutzigen Materien, welche der rohen Säure stets beigemengt sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in einer grossen Stöpselflasche mit 1 Liter Benzol versetzt und durch Eintragen von Eisstücken abgekühlt. Man hat auch dafür Sorge zu tragen, dass späterhin bei der Oxydation, bei welcher sich Wärme entwickelt, stets noch Eis in der Flasche vorhanden ist. Die Oxydation selbst führt man so aus, dass man 1225 ccm einer kaltgesättigten, sechsprocentigen Permanganatlösung in kleinen Portionen in die Oxydationsflüssigkeit einträgt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit den Flüssigkeiten eine Emulsion. Um die letztere zu entfernen, versetzt man den Inhalt der Flasche mit einer warmen Lösung von 150 g schwefligsaurem Natron und so viel Salzsäure, bis sämmtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Man erhält so zwei Schichten und zwar eine wässerige und eine Benzolschicht, von denen die letztere den Aldehyd enthält. Man befreit die Benzollösung

---

[1]) Vergl. besonders Ber. (1878) **11**, 1782; (1880) **13**, 670, 671, 2059; (1881) **14**, 830, 2525; (1882) **15**, 92, 100, 2856, 2861; (1883) **16**, 1968; (1886) **19**, 746. — [2]) Ber. (1880) **13**, 310. — [3]) Ber. (1881) **14**, 829, 2334. — [4]) Ber. (1881) **14**, 2801. — [5]) Ber. (1884) **17**, 121.

von etwa darin vorhandenen Säuren durch Filtriren und Waschen mit Sodalösung und destillirt darauf das Benzol ab. Dabei bleibt der *o*-Nitrobenzaldehyd als ein Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrt. Er wird durch Auspressen gereinigt. Die Ausbeute betrug bis mehr als 75 Proc. der theoretischen Menge.

Der *o*-Nitrobenzaldehyd ist leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen, hellgelben, bei 46° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion liefert der *o*-Nitrobenzaldehyd je nach der Wahl des Reduktionsmittels verschiedene Produkte[1]); z. B. mit Zink und Salzsäure *o*-Amidobenzylalkohol, mit Zinkstaub und Ammoniak Anthranil: C_7H_5NO.

m-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]NO_2\end{cases}$,

wurde von Bertagnini[2]) zuerst durch Nitriren von Benzaldehyd dargestellt. Die beste Ausbeute (100 bis 105 Proc.) wird nach P. Friedländer und R. Henriques[3]) erhalten, wenn man Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in koncentrirter Schwefelsäure langsam einträgt und dabei die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigen lässt. Nach beendigter Reaktion wird das erhaltene Produkt in Wasser gegossen. Der *m*-Nitrobenzaldehyd erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch, wird durch Absaugen von *o*-Nitrobenzaldehyd befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Benzol oder Ligroïn gereinigt. Er krystallisirt in hellgelben, bei 58° schmelzenden Nadeln.

Mit Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge kondensirt sich der *m*-Nitrobenzaldehyd zu einem Körper, der nach Göhring[4]) 1 Mol. *m*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd auf 1 Mol. Aldehyd enthält: $C_6H_4(NO_2).CH(OH)—CH_2—COH + CH_3.COH$.

p-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]NO_2\end{cases}$.

Der *p*-Nitrobenzaldehyd wurde wahrscheinlich schon 1868 von Beilstein und Kuhlberg[5]) beim Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Blei erhalten. Bestimmte Gewichtsverhältnisse wurden für dieses Verfahren 1880 von O. Fischer und Greiff[6]) angegeben; sie empfahlen 10 Thle. Nitrobenzylchlorid, 60 Thle. Wasser, 14 Thle. salpetersaures Blei und 10 Thle. Salpetersäure vom

[1]) Ber. (1882) **15**, 2105. — [2]) Ann. (1851) **79**, 259; vergl. Grimaux, ibid. (1868) **145**, 46; Lippmann und Hawliczek, Ber. (1876) **9**, 1463. — [3]) Ber. (1881) **14**, 2802. — [4]) Ber. (1885) **18**, 720. — [5]) Ann. (1868) **147**, 355. — [6]) Ber. (1880) **13**, 670.

spec. Gew. 1,3. Er entsteht nach H. Schmidt[1]) durch Erhitzen von Nitrobenzylchlorid mit Metalloxyden auf 200 bis 250°, bis das Chlorid verschwunden ist. An Stelle des Nitrobenzylchlorids kann auch Nitrobenzylbromid, Nitrobenzylsulfid oder Nitrobenzylsulfhydrat dienen. Aug. Faust empfahl den *p*-Nitrobenzaldehyd durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einer koncentrirten Lösung von Bleinitrat oder Kupfernitrat darzustellen. Diese zur Darstellung sehr brauchbare Methode ist unten beschrieben. Der *p*-Nitrobenzaldehyd wird ferner nach Baeyer[2]) durch gemässigte Oxydation der *p*-Nitrozimmtsäure resp. deren Aether und zwar am besten mit einem Oxydationsgemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure, resp. salpetersauren Salzen bestehend, erhalten. Ausserdem entsteht der *p*-Nitrobenzaldehyd durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzylidenchlorid auf koncentrirte Schwefelsäure. v. Richter[3]) erhielt ihn durch Oxydation von *p*-Nitrotoluol mit Chromylchlorid.

Darstellung. a) Aus *p*-Nitrozimmtsäure oder deren Aether[4]). Die Verhältnisse zwischen der Zimmtsäure oder deren Aether und der Schwefelsäure, die einzuhaltenden Temperaturen und die Ausbeuten ergeben sich aus folgender Tabelle:

1) Freie Säure . . .	96,5 g	Aethyläther	110,5 g
Schwefelsäure	1300 „	Schwefelsäure	1500 „
Salpeter	135 „	Salpeter	151 „
Temperatur . .	45 bis 55°	Temperatur	60 bis 65°
Ausbeute . . .	60 bis 70 Proc.	Ausbeute	65 bis 75 Proc.

Methyläther	103,5 g
Schwefelsäure	1400 „
Salpeter	135,5 „
Temperatur	60 bis 70°
Ausbeute	90 bis 95 Proc.

Man löst die gut getrocknete *p*-Nitrozimmtsäure, resp. deren Aether in Schwefelsäure auf, trägt allmälig den feingepulverten, trockenen Salpeter ein und regulirt dabei die Temperatur, wie oben angegeben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man die dicklich gewordene Masse ca. 6 Stunden stehen und giesst dann auf die zehnfache Menge Schnee oder Eiswasser, kolirt den krystallinischen, weissgelben Niederschlag ab, dekantirt in 3 Proc. Sodalösung ca. 6 Stunden, kolirt abermals, wäscht gut aus und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf über oder krystallisirt direkt aus heissem Wasser um. Hat man richtig operirt, so löst sich hierbei Alles ohne einen schmierigen Rückstand. Die Reinigung mit saurem schwefligsaurem Natrium ist unrationell.

b) Aus *p*-Nitrobenzylchlorid. 1. Nach H. Schmidt ist in folgender Weise zu verfahren. 1 Thl. *p*-Nitrobenzylchlorid und 1 bis 2 Thle. Kupferoxyd werden so lange auf 200 bis 250° erhitzt, bis das Chlorid verschwunden ist. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird mit Wasser ausgekocht, worin der Aldehyd sich löst, heiss filtrirt und krystallisiren gelassen.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 15881 vom 20. Februar 1881; Ber. (1881) **14**, 2604. — [2]) D. R.-P. Nr. 15743 vom 20. Februar 1881; Ber. (1881) **14**, 2317; vergl. Ber. (1881) **14**, 2577. — [3]) Ber. (1886) **19**, 1061. — [4]) A. Basler, Ber. (1883) **16**, 2714.

Der *p*-Nitrobenzaldehyd kann auch durch Natriumsulfit gereinigt werden. Aus der Reaktionsmasse lässt er sich auch mittelst Benzols oder Alkohols ausziehen. Oder 1 Thl. *p*-Nitrobenzylchlorid wird mit 1 bis 2 Thln. Bleisuperoxyd so lange erhitzt, bis das Chlorid verschwunden ist. Im Uebrigen wird die Reaktionsmasse wie oben behandelt. Ausser Nitrobenzylchlorid können auch Nitrobenzylbromid, Nitrobenzylsulfide und Sulfhydrate durch dasselbe Verfahren in Nitrobenzaldehyd übergeführt werden. Z. B. Nitrobenzylmerkaptane $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot SH \\ NO_2 \end{cases}$, und Nitrobenzylsulfide: $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2S$, indem man derartige Körper mit Kupferoxyd erhitzt. An Stelle von Kupferoxyd oder Bleisuperoxyd können auch andere Metalloxyde und sauerstoffabgebende Salze, wie die Oxyde des Antimons, Baryums, Calciums, Chroms, Eisens, Mangans, Quecksilbers etc. angewendet werden.

2. Aug. Faust[1]) hat beobachtet, dass man den *p*-Nitrobenzaldehyd fast quantitativ aus *p*-Nitrobenzylchlorid erhalten kann, wenn man das letztere mit einer überschüssigen, ganz koncentrirten Lösung von salpetersaurem Blei oder salpetersaurem Kupfer kocht. Man verfährt in folgender Weise: 10 Thle. *p*-Nitrobenzylchlorid, 50 Thle. Bleinitrat und 100 Thle. Wasser werden so lange gekocht, bis alles Nitrobenzylchlorid in den Aldehyd verwandelt ist, was in ca. 20 bis 24 Stunden eintritt. Man lässt erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen *p*-Nitrobenzaldehyd ab, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn darauf in Wasser durch Kochen auf und giebt so lange Sodalösung hinzu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Man filtrirt von dem kohlensauren Blei die kochend heisse Lösung ab und lässt das Filtrat erkalten, wobei der *p*-Nitrobenzaldehyd sich in Nadeln oder in Blättchen abscheidet. An Stelle des Bleinitrats kann man auch Kupfernitrat anwenden, und zwar empfiehlt Faust 100 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kupfer mit 10 g *p*-Nitrobenzylchlorid etwa 12 Stunden zu kochen, bis das *p*-Nitrobenzylchlorid verschwunden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie bei der vorigen Vorschrift angegeben wurde.

Der Para-nitrobenzaldehyd[2]) ist wenig in kaltem Wasser, besser in heissem Wasser löslich. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Aus Wasser krystallisirt er in zolllangen, farblosen, dünnen Prismen, welche bei 107° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen ist er ziemlich schwer flüchtig.

Amidobenzaldehyde.

o-Amidobenzaldehyd[3]): $C_6H_4 \begin{cases} [1]COH \\ [2]NH_2 \end{cases}$,

entsteht am besten durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd.

---

[1]) D. P. A. F. 2500; Monit. scientif. 1885, 1262. — [2]) O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 2524; (1882) **15**, 677. — [3]) Ber. (1882) **15**, 2004, 2572; (1883) **16**, 1833; (1884) **17**, 456.

Darstellung. 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 50 g Eisenvitriol und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade bei 90 bis 100° digerirt und der gebildete Amidoaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem wässerigen Destillat scheiden sich beim Abkühlen auf 0° ca. 30 Proc. des Aldehyds in glänzenden, weissen Blättchen aus, der Rest wird der Lösung nach Zusatz von Kochsalz durch Aether entzogen.

m-Amidobenzaldehyd[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]NH_2\end{cases}$,

entsteht durch Reduktion von *m*-Nitrobenzaldehyd. In reinem Zustande wurde die Verbindung noch nicht dargestellt. Mit salpetriger Säure geht er in *m*-Oxybenzaldehyd über.

p-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]NH_2\end{cases}$,

wird durch Reduktion von *p*-Nitrobenzaldehyd erhalten (vergl. S. 354). Er schmilzt nach Gabriel[2]) bei 69,5 bis 71,5°.

Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$.

Es ist bereits S. 405 erwähnt worden, dass Chloral in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin zwei Kondensationsprodukte liefert, nämlich das bei 184° schmelzende Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan und das bei 111° schmelzende Dimethylamidophenyloxytrichloräthan. Nach Bössneck[3]) hat man es nun in der Hand, die Reaktion so zu leiten, dass entweder vorwiegend der eine oder der andere Körper entsteht. Arbeitet man bei Wasserbadtemperatur und zwar in der Weise, dass man 10 Thle. Chlorzink in eine Lösung von 20 Thln. Chloralhydrat in 50 Thln. Dimethylanilin einträgt, so entsteht vorzugsweise die erste Substanz, die zweite, welche das Ausgangsmaterial für den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd bildet, entsteht beim längeren Stehen der Mischung bei ca. 50°. Durch Behandeln des Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird Chloroform und Dimethylamidobenzaldehyd erhalten.

Darstellung. 10 g Chloralhydrat werden in ca. 40 g warmem Dimethylanilin gelöst, und in die erkaltete Mischung rasch und unter beständigem Umrühren 5 g pulverisirtes Chlorzink eingetragen. Man lässt das Gemisch

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 2044, 2109; (1883) **16**, 1997. — [2]) Ber. (1883) **16**, 1968. — [3]) Ber. (1885) **18**, 1516; (1886) **19**, 365.

24 Stunden bei etwa 50° stehen, behandelt mit etwas Wasser und Ammoniak, bis alles Zinkoxyd in Lösung gegangen ist und schüttelt sodann die freien Basen mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether verjagt und das im Rückstand gebliebene Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibende, harzartige Masse wird beim Erkalten zähe. Man übergiesst sie mit starker Salzsäure und befördert die Bildung des salzsauren Salzes der chlorhaltigen Base durch Erwärmen. Das Salz wird abgesaugt, aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt und schliesslich durch die theoretisch nöthige Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung gespalten. Nach beendigter Reaktion wird der Alkohol abdestillirt und der im Rückstand bleibende Dimethylamidobenzaldehyd umkrystallisirt.

Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 73° schmelzen. Von Säuren wird er gelöst und durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Mit Dimethylanilin kondensirt er sich zu Hexamethyl-*p*-leukanilin.

Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]N(C_2H_5)_2\end{cases}$,

wird in ganz analoger Weise aus Diäthylanilin wie die vorige Verbindung aus Dimethylanilin erhalten. Man wendet 10 Thle. Chloralhydrat, 30 Thle. Diäthylanilin und 5 Thle. Chlorzink an und lässt zwei Tage bei ca. 40° stehen. Das Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ist ein gelbes Oel, welches mit Salzsäure unter Bildung des salzsauren Salzes erstarrt. Alkali bildet daraus den bei 41° schmelzenden *p*-Diäthylamidobenzaldehyd.

Benzaldehydsulfosäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]SO_3H\end{cases}$.

Das Bittermandelöl wird von gewöhnlicher Schwefelsäure kaum angegriffen. Behandelt man es aber mit ca. 2 Vol. rauchender Schwefelsäure bei ca. 50°, so geht es zum grössten Theil in *m*-Benzaldehydsulfosäure über. Letztere bildet zerfliessliche Krystalle. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in *m*-Oxybenzoësäure über. Die Säure kondensirt sich analog wie der Benzaldehyd mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen zu Sulfosäuren von Leukobasen.

Oxybenzaldehyde.

Wie bereits S. 547 erwähnt wurde, kann in das Phenol durch Einwirkung von Chloroform auf dasselbe die Gruppe —COH eingeführt werden. Der auf diese Weise erhaltene Oxybenzaldehyd

[1]) D. R.-P. 25 373; erloschen.

ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemenge zweier Isomeren, nämlich aus *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und *p*-Oxybenzaldehyd. Die dritte Modifikation, der *m*-Oxybenzaldehyd, wird durch Behandeln des *m*-Amidobenzaldehyds mit salpetriger Säure erhalten.

Darstellung von Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd[1]). 100 Thle. Phenol werden in 900 Thln. Natronlauge (mit ca. 33 Proc. NaOH) und 600 Thln. Wasser aufgelöst. Man erhitzt das Gemenge auf 50 bis 60° am Rückflusskühler auf dem Sandbade und lässt 200 Thle. Chloroform allmälig zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann immer dunkler und wird schliesslich braunroth. Nach circa sechsstündigem Kochen destillirt man die etwa noch vorhandenen Spuren von Chloroform ab, säuert dann mit Schwefelsäure an und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Dabei gehen unverändertes Phenol und Salicylaldehyd über. Der Rückstand wird heiss filtrirt und liefert beim Erkalten resp. nach dem Koncentriren der Lösung *p*-Oxybenzaldehyd. Phenol und Salicylaldehyd werden durch Behandeln in ätherischer Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium getrennt. Hierbei liefert der Salicylaldehyd eine krystallinische Verbindung, welche durch Behandeln mit Soda oder Schwefelsäure wieder zersetzt wird.

o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd): $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[2]OH\end{cases}$,

bildet ein farbloses, bei 196° siedendes Oel vom specif. Gew. 1,1725 bei 15°. Beim Erhitzen mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid liefert er Kumarin. Chlorzink[2]) oder Phosphoroxychlorid[3]) entzieht dem Salicylaldehyd ein Molekül Wasser und führt ihn in eine Substanz von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ über.

m-Oxybenzaldehyd[4]): $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]OH\end{cases}$,

ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Er ist ferner leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Mit neutralem essigsaurem Blei entsteht in der wässerigen Lösung eine Fällung (bei *p*-Oxybenzaldehyd nicht). Durch Schmelzen mit Aetzkali geht er in *m*-Oxybenzoësäure über.

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 824; (1877) **10**, 63, 213. — [2]) Ber. (1884) **17**, 502. — [3]) Ibid. (1884) **17**, 770. — [4]) Ber. (1882) **15**, 2044; D. R.-P. Nr. 18 016 vom 20. September 1881.

Bei der Nitrirung des *m*-Oxybenzaldehyds bilden sich nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) drei Nitro-*m*-oxybenzaldehyde. Um dieselben zu trennen, löst man das Rohprodukt in Wasser auf. Nach dem Erkalten der Lösung auf 50 bis 60° hat sich wesentlich *α*-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd in gelben, bei 128° schmelzenden Blättern abgeschieden. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Abkühlen ein Gemenge von *β*-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd in bei 161° schmelzenden Nadeln und *p*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (Schmelzp. 138°), welches durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden kann.

Zur Darstellung dieser Nitroverbindungen wird 1 Thl. *m*-Oxybenzaldehyd in 5 Thle. mit kaltem Wasser abgekühlte Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 eingetragen, oder 1 Thl. des Aldehyds wird mit 10 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,1 bis zum Eintreten der Reaktion erwärmt.

Tiemann und Ludwig[2]) haben bei dieser Reaktion nur zwei Mononitro-*m*-oxybenzaldehyde (*α*- und *β*-) beobachtet; der bei 138° schmelzende Körper besteht jedoch aus einem Gemenge von *α*- und *β*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd. Der bei 128° schmelzende *α*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd krystallisirt in gelben Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter und leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform oder Ligroïn löslich sind. Der daraus dargestellte *α*-Nitro-methyl-*m*-oxybenzaldehyd krystallisirt in weissen, bei 107° schmelzenden Nadeln. Mit Aceton und Natronlauge liefert er keinen indigoartigen Körper. *β*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (Schmelzp. 166°) bildet Nadeln, ist in Wasser leichter, als die isomere *α*-Verbindung löslich, ist aber sehr schwer in Benzol oder Chloroform löslich. Die Methylverbindung schmilzt bei 82 bis 83°. (Vergl. S. 672).

Methyl-*m*-oxybenzaldehyd[3]): $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]O.CH_3\end{cases}$,

entsteht durch vierstündiges Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. *m*-Oxybenzaldehyd, 1 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Gefässen bei 100°. Nach beendigter Reaktion wird Wasser zugesetzt, der Methylalkohol verjagt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf destillirt. Der auf diese Weise erhaltene Methyl-*m*-oxybenzaldehyd bildet ein bei 230° unzersetzt siedendes Oel, welches fast unlöslich in

[1]) D. R.-P. Nr. 20116. — [2]) Ber. (1882) **15**, 3052. — [3]) D. R.-P. Nr. 18016 vom 20. September 1881; Tiemann und Ludwig, Ber. (1882) **15**, 2044.

Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich ist. Er bildet mit saurem schwefligsaurem Natron eine Doppelverbindung.

Wird der Methyl-*m*-oxybenzaldehyd nitrirt, so bilden sich nach einer Patentschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) drei Nitrokörper, welche man durch Chloroform oder Benzol trennen kann. Der *α*-*o*-Nitro-*m*-methoxylbenzaldehyd bildet bei 107° schmelzende Prismen, die entsprechende *β*-Verbindung krystallisirt in langen, bei 82 bis 83° schmelzenden Nadeln. Der sogenannte *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bildet koncentrisch gruppirte, bei 98° schmelzende Nadeln. Im Gegensatz dazu beobachteten Tiemann und Ludwig[2]), dass beim Eintragen von 1 Mol. Methyl-*m*-oxybenzaldehyd in eine gut gekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrat in koncentrirter Schwefelsäure unter 20° zwei Dinitro-methyl-*m*-oxy-benzaldehyde entstehen, welche sich durch Wasser trennen lassen. Der darin lösliche Körper schmilzt bei 110°, der unlösliche bei 155°. Vergl. auch die unten bei Vanillin citirte Arbeit von Ulrich.

p-Oxybenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[4]OH\end{cases}$,

ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet feine, bei 116° schmelzende Nadeln.

Protokatechualdehyd[3]): $C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]OH\\[4]OH\end{cases}$.

Dieser Dioxybenzaldehyd entsteht bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Brenzkatechin. Er wird ferner durch Erhitzen von Vanillin (s. u.) mit verdünnter Salzsäure auf 200° erhalten. Der Protokatechualdehyd ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet flache, glänzende, bei 150° schmelzende Krystalle. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Nach Zusatz von Soda geht die grüne Färbung zuerst in Violett, dann in Roth über.

Methylprotokatechualdehyd, Vanillin: $C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]O.CH_3\\[4]OH\end{cases}$.

Das Vanillin kommt als krystallinischer Ueberzug auf den Schoten der Vanille (*Vanilla planifolia*) vor und findet sich nach Rump[4])

[1]) D. R.-P. Nr. 20116. — [2]) Ber. (1882) **15**, 2055; Schnell, ibid. (1884) **17**, 1381. — [3]) Tiemann und Reimer, Ber. (1876) **9**, 1269; Tiemann und Hoppe, ibid. (1881) **14**, 2015. — [4]) Ber. (1878) **11**, 1634.

auch in der Siam-Benzoë, nach Scheibler[1]) und Lippmann[2]) in einigen Rübenrohzuckern. Die Vanille enthält $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc. Vanillin[3]). Letzteres kann durch Oxydation des in dem Kambialsaft von Nadelhölzern vorkommenden Glykosids Koniferin: $C_{16}H_{22}O_8$, oder des daraus darstellbaren Koniferylalkohols[4]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH=CH.CH_2.OH\\[3]O.CH_3\\[4]OH\end{cases}$, mit Chromsäuremischung erhalten werden. Das Vanillin entsteht ferner durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Guajakol[5]): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\[2]OH\end{cases}$. Seine Acetylverbindung bildet sich durch Oxydation von Aceteugenol[6]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH=CH-CH_3\\[3]O.CH_3\\[4]O.C_2H_3O\end{cases}$, welches aus dem im Nelkenöl vorkommenden Eugenol: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH=CH.CH_3\\[3]O.CH_3\\[4]OH\end{cases}$, erhalten werden kann.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. haben in Deutschland sich folgendes Verfahren[7]) zur Darstellung von Vanillin patentiren lassen. Der aus *m*-Nitrobenzaldehyd bei der Reduktion entstehende *m*-Amidobenzaldehyd wird mit salpetriger Säure in *m*-Oxybenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]OH\end{cases}$, übergeführt. Dieser Körper wird zuerst nitrirt und dann methylirt oder zuerst methylirt und dann nitrirt. In beiden Fällen entsteht neben anderen Nitrokörpern der bei 98° schmelzende *p*-Nitro-*m*-methoxylbenzaldehyd: $C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]O.CH_3,\\[4]NO_2\end{cases}$ welcher durch Reduktion in *p*-Amido-*m*-methoxylbenzaldehyd: $C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]O.CH_3,\\[4]NH_2\end{cases}$ übergeht. Die Diazoverbindung des letzteren liefert beim Kochen mit Wasser Vanillin.

Dieses wurde durch die Untersuchungen von Tiemann und Ludwig[8]) nicht bestätigt.

Nach späteren Mittheilungen von M. Ulrich[9]) werden in der That durch Nitriren von *m*-Methoxybenzaldehyd mit einer Salpeter-

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 335. — [2]) Ibid. (1880) **13**, 662. — [3]) Tiemann und Haarmann, Ber. (1875) **8**, 1118; (1876) **9**, 1287. — [4]) Ibid. (1874) **7**, 613. — [5]) Ibid. (1876) **9**, 424. — [6]) Ibid. (1876) **9**, 273; (1877) **10**, 1907. — [7]) D. R.-P. Nr. 18 016 vom 20. September 1881 und Zusatz D. R.-P. Nr. 20 116 vom 26. Februar 1882 ab; Ber. (1882) **15**, 1098. — [8]) Ber. (1882) **15**, 2043, 3052. — [9]) Ber. (1885) **18**, 2571; D. R.-P. 32 914 vom 27. Nov. 1884; Ind. 1885, 347.

säure vom spec. Gew. 1,46 bei 0 bis 10° dieselben bei 107°, 82 bis 83° und 98° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde erhalten, welche in dem Patent 18016 angegeben sind. Die bei 98° schmelzende Verbindung (von Ulrich *γ*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd genannt) ist jedoch kein Para- sondern ein Metaderivat und liefert kein Vanillin. Dagegen gelang es Ulrich, den *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd auf einem anderen Wege zu erhalten, welchen sich der Entdecker durch ein Patent schützen liess. Nach diesem Verfahren wird der aus *m*-Nitrobenzaldehyd darstellbare *m*-Methoxyzimmtsäuremethyläther mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,46 spec. Gew. bei 0° nitrirt und auf diese Weise in den *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäuremethyläther umgewandelt, welcher aus Alkohol in weissen, bei 163° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Verseifen des Aethers und Oxydation der erhaltenen *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäure mit Kaliumpermanganat entsteht *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, welcher bei 62° schmilzt. Durch Reduktion zu der Amidoverbindung, Darstellung der Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Wasser (s. o.) entsteht Vanillin.

Ferner liess sich H. Engelsing in Witten ein Patent[1]) auf ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Fruchtäthern, Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds aus Nitro- und Amidoanthrachinon beziehungsweise deren Sulfosäuren ertheilen. Es mag

---

[1]) D. R.-P. Nr. 26 432 vom 25. August 1883 ab; erloschen.

Patentansprüche. 1. Das Verfahren zur Herstellung schwarzer Farbstoffe aus Nitro- und Amidoanthrachinonen oder deren Sulfosäuren beziehungsweise Salzen durch Erhitzen derselben für sich allein oder mit bis zur Hälfte ihrer Gewichte Schwefelsäure.

2. Das Verfahren zur Herstellung der Methyl- und Aethyläther dieser schwarzen Farbstoffe sowie der violetten und rothen Farbstoffe, welche letzteren durch Erhitzen von Nitro- und Amidoanthrachinonen oder deren Sulfosäuren beziehungsweise Salzen mit drei oder mehr Theilen Schwefelsäure erhalten werden, indem diese schwarzen, violetten und rothen Farbstoffe mit Methyl- beziehungsweise Aethylalkohol und Schwefelsäure erhitzt werden.

3. Das Verfahren zur Herstellung von Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds durch Kochen der Methyläther beziehungsweise Aethyläther genannter rother violetter, und schwarzer Farbstoffe beziehungsweise deren Barytsalze mit überschüssigem Aetzbaryt in wässeriger Lösung.

4. Das Verfahren zur Herstellung von Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds, indem die basischen Salzverbindungen der oben genannten Anthrachinonfarbstoffe mit Wasser gekocht werden und diesen während des Kochens tropfenweise so viel Methyl- beziehungsweise Aethylschwefelsäure zugesetzt wird, als zur Umsetzung gerade hinreicht.

5. Das Verfahren zur Herstellung von Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds, indem die basischen Barytsalze der oben genannten Anthrachinonfarbstoffe mit einer zur Umsetzung berechneten Menge Methyl- beziehungsweise Aethylschwefelsäure in geschlossenen Röhren erhitzt werden.

hier genügen auf die in der Anmerkung angeführten Patentansprüche des indessen erloschenen Patentes hinzuweisen.

Darstellung. 1. Aus Koniferin. Das Vanillin wird seit dem Jahre 1875 in der Fabrik von Haarmann und Reimer in Holzminden und seit 1876 von G. de Laire und Co. in Paris künstlich aus dem zwischen Rinde und Splint befindlichen Kambialsaft der Koniferen dargestellt. Dieser Saft wird an Ort und Stelle (besonders Thüringen, Schwarzwald, Vogesen, Auvergne) aufgekocht, von mechanisch beigemengten Verunreinigungen und von dem beim Kochen koagulirten Eiweiss durch Filtriren getrennt und darauf nach dem Gehalt an Koniferin ($\frac{1}{2}$ bis 1 Proc.) auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Koniferin als wenig gefärbtes, krystallinisches Pulver ab und wird nach dem Abfiltriren und Trocknen an die genannten Fabriken geliefert. Um das Koniferin in Vanillin umzuwandeln wird das erstere nach einem Patente von W. Haarmann in Holzminden (D. R.-P. 576 vom 13. Juli 1877) in Wasser gelöst und mit irgend einem Oxydationsmittel, z. B. mit Kaliumdichromat, in wässeriger Lösung oder verdünnter Salpetersäure übergossen und längere Zeit erwärmt. Die Lösung wird mit Aether mehrmals ausgezogen und der nach dem Entfernen des Aethers bleibende Rückstand, der aus Vanillin und demselben nahestehenden Körpern besteht, mehrmals umkrystallisirt. An Stelle von Koniferin kann auch direkt der Kambialsaft der Koniferen dienen.

2. Aus Eugenol. a. Nach einem englischen Patente [1]) von F. Tiemann (Nr. 1661 vom 20. April 1876) wird Nelkenöl mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt und die ätherische Lösung mit schwacher Aetzalkalilösung geschüttelt. Das im Nelkenöl vorhandene Eugenol ist nunmehr an das Alkali gebunden; durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Schütteln mit Aether bringt man das Eugenol in das letztere Lösungsmittel, aus dem es durch Abdestilliren des Aethers rein erhalten wird. Das reine Eugenol wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Aceteugenol übergeführt und dieses in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen warmen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Man filtrirt, macht schwach alkalisch, koncentrirt, säuert an und zieht das Vanillin mittelst Aether aus. b. Dieselbe Methode hat sich Meissner aus Olmütz in England patentiren lassen. Nach derselben stellt man zunächst Aceteugenol durch Digeriren von Eugenol mit Chloracetyl dar. Man vertreibt den Ueberschuss von Chloracetyl durch Destillation und behandelt 25 bis 30 g des zurückbleibenden Aceteugenols in 1 Liter Wasser nach und nach unter Umschütteln mit einer Lösung von 12 bis 13 g Kaliumpermanganat. Man unterbricht die Operation nach 25 Minuten, filtrirt von dem Braunstein ab und entzieht durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit das Acetvanillin. Der von letzterem befreite Rückstand kann zu einer neuen Oxydation dienen. Nach der Neutralisation, falls die Flüssigkeit sauer war, fügt man Kaliumdichromat hinzu und erhitzt so lange mit oder ohne Druck, bis letzteres Salz zersetzt ist. Hierauf wird filtrirt und der Lösung mit Aether das Acetvanillin entzogen. Durch Behandeln des Acetvanillins mit Natronlauge erhält man das rohe Vanillin. Letzteres wird gereinigt, indem man es in Aether auflöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumdisulfit schüttelt. Hierbei geht das Vanillin in die Disulfitlösung. Wird die letztere abgekühlt, so scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche man mit Schwefelsäure zersetzt. Das anfangs ölför-

[1]) Ber. (1877) 10, 1907.

mig abgeschiedene Vanillin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

3. A. Meissner liess sich ferner eine Methode zur Darstellung von Vanillin patentiren (D. R.-P. Nr. 17 107 vom 4. December 1880 ab), bei der er von der Acet-α-homo-vanillinsäure aus Eugenol oder der Acetferulasäure ausgeht. Er löst die Natronsalze dieser Säuren in etwa 20 Thln. Wasser, versetzt mit neutralem chromsaurem Kali und erhitzt so lange, als noch unzersetztes chromsaures Salz vorhanden ist. Sodann wird vom Chromoxyd abfiltrirt, die Lösung schwach angesäuert und das gebildete Vanillin resp. Acetvanillin mit Aether ausgeschüttelt. Die von Vanillin befreite Lösung wird nach dem Entfernen des Aethers neutralisirt und mit neutralem Kaliumchromat so lange behandelt, als sich noch Vanillin bildet. Die Gesammtmenge des verbrauchten chromsauren Kalis als Bichromat gerechnet, ist meist gleich der der angewendeten Säure. Patentanspruch: Als neu und wesentlich sehe ich bei dieser Methode der Darstellung des Vanillins aus Acet-α-homo-vanillinsäure und Acetferulasäure an, dass die Oxydation beider Säuren mit einem Chromsalz in neutraler Lösung, während gleichzeitig erhitzt wird, bewerkstelligt wird.

Das Vanillin ist leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. 1 g löst sich in 90 bis 100 ccm Wasser bei 14° und in 20 ccm bei 75 bis 80°. Es krystallisirt in langen, bei 80° schmelzenden Nadeln, welche stark nach Vanille riechen und schmecken. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht es in Chlormethyl und Protokatechualdehyd über. Mit saurem schwefligsaurem Natrium liefert es wie alle Aldehyde eine in Wasser lösliche Verbindung, welche durch Schwefelsäure zerlegt wird.

m-Toluylsäurealdehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]CH_3\end{cases}$,

wird auf analoge Weise aus *m*-Tolylchlorid: $C_6H_4(CH_3)(CH_2.Cl)$ (aus *m*-Xylol), wie der Benzaldehyd aus Benzylchlorid dargestellt. Er bildet eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in *o*-Nitro-*m*-toluylsäurealdehyd über.

o-Nitro-*m*-toluylsäurealdehyd:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]CH_3\\[2]NO_2\end{cases} \text{ oder } C_6H_3\begin{cases}[1]COH\\[3]CH_3\\[6]NO_2\end{cases},$$

wird nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) durch Nitriren von *m*-Toluylsäurealdehyd erhalten.

[1]) D. R.-P. 21 683 vom 2. Juli 1882 ab; Verfahren zur Herstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus dem Metamethylbenzaldehyd. — Patent-

Darstellung. 12 Thle. Toluylaldehyd werden in der sechsfachen Gewichtsmenge koncentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. In diese Lösung lässt man ein kaltes Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) mit 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 15° nicht übersteigt, langsam einfliessen. Beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Eiswasser scheidet sich der gebildete Nitroaldehyd als Oel ab. Derselbe kann nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung entweder sofort oder nach der Destillation im Wasserdampfstrom zur Darstellung von Methylindigo verwandt werden.

Der *o*-Nitro-*m*-Toluylsäurealdehyd ist ein Oel von gelblicher Farbe, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Aceton. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Schüttelt man ihn mit einer koncentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron, so entsteht eine Doppelverbindung in glänzenden farblosen Blättchen. Mit Aceton und Natronlauge liefert er Methylindigo.

Zimmtaldehyd: $C_6H_5.CH = CH.COH$.

Dieser Aldehyd ist im Zimmtöl und Cassiaöl enthalten. Er kann künstlich aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge dargestellt werden.

Darstellung. 1. Aus Benzaldehyd. Ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd, 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. einer zehnprocentigen Natronlauge wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Tage bei einer Temperatur von ca. 30° sich selbst überlassen. Das Reaktionsprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestillirt und der Rückstand im Vakuum bei 30 bis 40 mm Druck fraktionirt. Das bei ca. 130° Uebergehende ist nahezu reiner Zimmtaldehyd [V. Krszysica[1])]. 2. Aus Zimmtöl. 50 Thle. Zimmtöl werden in alkoholischer Lösung mit 90 Thln. einer fünfzigprocentigen Natriumdisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 ccm Disulfitlösung werden 40 ccm koncentrirte Schwefelsäure verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser angewendet. Der mit den Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wird mit Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im Vakuum rektificirt [G. Peine[2])].

Der Zimmtaldehyd bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches nicht unzersetzt flüchtig ist. An der Luft geht er in Zimmtsäure über. Oxydationsmittel liefern Benzaldehyd und Benzoësäure. Die Hydrazinverbindung schmilzt bei 168°. Mit Aceton und Natronlauge kondensirt er sich nach

---

anspruch 1 lautet: Darstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus Metamethylbenzaldehyd durch Nitriren des Metamethylbenzaldehyds.

[1]) Ber. (1884) **17**, 2117. — [2]) Ibid. (1884) **17**, 2109.

Diehl und Einhorn[1]) zu dem bei 68° schmelzenden Cinnamenylvinylmethylketon: $C_6H_5.CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$, und dem bei 142° schmelzenden Dicinnamenylvinylketon $(C_6H_5.CH=CH-CH=CH)_2CO$. Durch Nitriren von Zimmtaldehyd entstehen der bei 127° schmelzende *o*-Nitrozimmtaldehyd und der bei 141 bis 142° schmelzende *p*-Nitrozimmtaldehyd, welche auch erhalten werden, wenn man *o*-Nitrobenzaldehyd, resp. *p*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd und Natronlauge zusammenbringt. (Baeyer und Drewsen[2]), Diehl und Einhorn[3]).

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 2320. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2207. — [3]) Ber. (1885) **18**, 2335.

Zwanzigstes Kapitel.

Ketone. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Ketone. — Specialbeschreibung der wichtigsten Ketone. — Chinone.

13. Ketone.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der Ketone.

Bildung. 1. Die Ketone entstehen bei der Oxydation der sekundären aromatischen Alkohole und derjenigen fett-aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppe CH_2 oder $CH-CH$ enthalten; im letzteren Falle werden Doppelketone gebildet:

$$\underset{\text{(Diphenylkarbinol)}}{(C_6H_5)_2CH.OH} + O = H_2O + \underset{\text{(Benzophenon)}}{(C_6H_5)_2CO},$$

$$\underset{\text{(Aethylbenzol)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CH_2} + 2O = H_2O + \underset{\text{(Acetophenon)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CO},$$

$$\underset{\text{(Diphenylmethan)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2} + 2O = H_2O + \underset{\text{(Benzophenon)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO},$$

$$\underset{\text{(Phenanthren)}}{\begin{matrix}C_6H_4CH\\|\quad\quad|\\C_6H_4CH\end{matrix}} + 3O = H_2O + \underset{\text{(Phenanthrenchinon)}}{\begin{matrix}C_6H_4.CO\\|\quad\quad|\\C_6H_4.CO\end{matrix}},$$

$$\underset{\text{(Anthracen)}}{C_6H_4\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}C_6H_4} + 3O = H_2O + \underset{\text{(Anthrachinon)}}{C_6H_4\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}C_6H_4}.$$

2. Aromatische Säuren[1]) liefern beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, z. B. von Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink oder Zinnchlorid, Ketone:

[1]) Ber. (1872) **5**, 447, 645; (1873) **6**, 536; (1881) **14**, 656; Ann. (1881) **206**, 88.

$$\underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO.OH} + C_6H_6 = H_2O + \underset{\text{(Benzophenon)}}{C_6H_5.CO.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Salicylsäure)}}{C_6H_4(OH).CO.OH} + C_6H_5.OH = H_2O + \underset{\text{(Dioxybenzophenon)}}{C_6H_4(OH).CO.C_6H_4(OH)}.$$

Wendet man Säuren aus der Sumpfgasreihe an, so entstehen gemischte Ketone [1]):

$$\underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3.CO.OH} + C_6H_4(OH)_2 = H_2O + \underset{\text{(Dioxyacetophenon)}}{CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2}.$$

3. Destillirt man die Kalksalze aromatischer Säuren, so entsteht kohlensaures Calcium und das betreffende Keton:

$$\underset{\text{(Benzoësaures Calcium)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.O\\C_6H_5.CO.O\end{matrix}\right\}Ca} = CaCO_3 + \underset{\text{(Benzophenon)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO}.$$

Wendet man hierbei Kalksalze von verschiedenen Säuren an, so werden gemischte Ketone gebildet:

$$\underset{\text{(Benzoësaures Calcium)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.O\\C_6H_5.CO.O\end{matrix}\right\}Ca} + \underset{\text{(Essigsaures Calcium)}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO.O\\CH_3.CO.O\end{matrix}\right\}Ca} = 2\,CaCO_3 + 2\underset{\text{(Acetophenon)}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CO}.$$

4. Säurechloride liefern mit Natriumamalgam Doppelketone [Klinger [2])]; wendet man Natrium und Halogenderivate von Alkoholen der Sumpfgasreihe an, so erhält man gemischte Ketone [Bechi [3])]:

$$\underset{\text{(Benzoylchlorid)}}{2\,C_6H_5.COCl} + 2\,Na = 2\,NaCl + \underset{\text{(Benzil)}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5},$$

$$\underset{\text{(Benzoylchlorid)}}{C_6H_5.COCl} + \underset{\text{(Jodäthyl)}}{C_2H_5.J} + 2\,Na = NaCl + NaJ + \underset{\text{(Aethylphenylketon)}}{C_6H_5.CO.C_2H_5}.$$

5. Ferner können die Ketone beim Behandeln von Säurechloriden [4]) mit Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten bei Gegenwart von Zinkstaub, Eisenfeile, Zinkchlorid, Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid dargestellt werden:

$$\underset{\text{(Benzoylchlorid)}}{C_6H_5.CO.Cl} + \underset{\text{(Naphtalin)}}{C_{10}H_8} = HCl + \underset{\text{(Naphtylphenylketon)}}{C_6H_5.CO.C_{10}H_7}.$$

6. Aldehyde kondensiren sich mit Aceton in Gegenwart von verdünnter Natronlauge zu gemischten Ketonen. Dieses gilt auch von substituirten Aldehyden, ausgenommen die *o*-Nitro-aldehyde, aus welchen indigoartige Körper gebildet werden.

Verhalten. Die aromatischen Ketone gehen wie die entsprechenden Verbindungen der Fettkörperreihe beim Behandeln mit Reduktionsmitteln in sekundäre Alkohole über:

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 677; (1882) **15**, 2907. — [2]) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, **3**, 419. — [3]) Ber. (1879) **12**, 463. — [4]) Ber. (1879) **6**, 60, 1238.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO + H_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.OH.$$

(Diphenylketon) (Benzhydrol)

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sich nur gemischte Ketone und zwar nur diejenigen, welche, wie das Aceton: $CH_3.CO.CH_3$, mit der CO-Gruppe eine Methylgruppe verbunden enthalten, also z. B. das Acetophenon: $C_6H_5.CO.CH_3$.

Mit Doppelketonen resp. Ketonsäuren [1]), welche die Gruppe CO—CO enthalten, liefert das Thiophen in Eisessig gelöst und mit koncentrirter Schwefelsäure versetzt gefärbte Kondensationsprodukte. Hingegen geben einfache Ketone oder solche Doppelketone, welche die beiden Karbonylgruppen nicht in unmittelbarer Bindung enthalten, keine gefärbten Körper. Z. B. ist das Kondensationsprodukt aus Thiophen mit Phenylglyoxylsäure violettroth, mit Benzil blau, mit Phenanthrenchinon grün, mit Alloxan tiefblau gefärbt.

E. Bamberger [2]) theilte eine Reaktion mit, welche einigen Orthodiketonen eigenthümlich ist, während andere Diketone dieselbe nicht zeigen. Löst man nämlich eine Spur der betreffenden Ketone in Alkohol auf und setzt zu der heissen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu verhindern sucht, so tritt bei Anwendung von Orthodiketonen eine dunkelrothe, bei koncentrirten Lösungen fast schwarze Farbe auf, welche beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet.

Orthodiketone liefern mit Orthodiaminen die von Hinsberg [3]) und W. Körner [4]) entdeckten Chinoxaline.

Mit Hydrazinen vereinigen sich die Ketone unter Austritt von Wasser zu charakteristischen Kondensationsprodukten. Die Reaktion wird am besten in schwach essigsaurer Lösung ausgeführt [5]).

B. Specielle Beschreibung der wichtigsten Ketone.

Acetophenon: $C_6H_5.CO.CH_3$. Das Acetophenon (Methyl-phenylketon) wird am leichtesten durch Destillation eines sorgfältig getrockneten, fein gepulverten und innig gemischten Gemenges von 60 Thln. essigsaurem Kalk und 100 Thln. benzoësaurem Kalk (Friedel) aus flachen Kupferretorten [6])

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2971. Die früher beobachtete Bildung gefärbter Kondensationsprodukte aus Benzol oder dessen Homologen mit Ketonen und Ketonsäuren ist auf die Anwesenheit von Thiophen und dessen Homologen im Rohbenzol zurückzuführen. Vergl. Laubenheimer, Ber. (1875) **8**, 224; Claisen, Ber. (1879) **12**, 1505; Boesseneck, Ber. (1883) **16**, 640; Thomson, Ber. (1883) **16**, 1308. — [2]) Ber. (1885) **18**, 865. — [3]) Ber. (1884) **17**, 319. — [4]) Ber. (1884) **17**, Ref. 573. — [5]) Ber. (1884) **17**, 573. — [6]) Ber. (1876) **9**, 844.

oder eisernen Röhren [1]) dargestellt und durch mehrmalige fraktionirte Destillation von Aceton (Siedep. 58°), Benzol und Benzophenon (Siedep. 295°) gereinigt. Die Ausbeute beträgt nach Wichelhaus 42 Proc. von dem angewandten Gemenge. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid, und beim Verseifen des Benzoylacetessigesters [2]).

Es schmilzt bei 20,5° und siedet bei 198°. Wasserstoff *in statu nascendi* führt es in den sekundären Phenyläthylalkohol über. Oxydationsmittel verwandeln es in Benzoësäure und Kohlensäure. Chlor liefert in der Hitze das bei 56° schmelzende und bei 246° siedende Chloracetylbenzol: $C_6H_5 . CO . CH_2Cl$.

Nitroacetophenone.

Lässt man Salpetersäure in der Kälte auf Acetophenon einwirken, so entsteht besonders das bei 80 bis 81° schmelzende *m*-Nitroacetophenon [3]), bei 45 bis 50° bildet sich ein syrupförmiges Nitroderivat [4]).

Das *p*-Nitroacetophenon wurde von Drewsen [5]) näher untersucht. *o*-Nitroacetophenon entsteht nach H. Gevekoht [6]) durch Verseifen des *o*-Nitrobenzoylacetessigesters. Es bildet ein schwach gelbes, bei — 20° noch nicht erstarrendes Oel, welches in Wasser fast unlöslich ist, dagegen von Alkohol, Aether oder Chloroform leicht gelöst wird. Bei der Reduktion geht es in *o*-Amidoacetophenon über, welches ein schwach gelb gefärbtes Oel bildet. Die Acetylverbindung des *o*-Amidoacetophenons schmilzt bei 76 bis 77°.

Benzylidenaceton: $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3$.

Dieser Körper, welchen Claisen und Ponder [7]) auch als Benzalaceton bezeichnen, wird am einfachsten durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von verdünnter Natronlauge dargestellt.

Darstellung [8]). 20 Thle. Benzaldehyd und 40 Thle. Aceton werden mit 1800 Thln. Wasser gut durchgeschüttelt und der nicht ganz klaren Mischung (ohne Erwärmen) 20 Thle. zehnprocentiger Natronlauge zugefügt. Alsbald trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmälig zu einem hellgelben Oel, welches zu Boden sinkt, vereinigen. Man lässt 3 bis 4 Tage stehen, schüttelt mit Aether aus, trocknet den ätherischen

[1]) Ber. (1876) **9**, 1106; vergl. auch K. Dyckerhoff, Beiträge zur Kenntniss des Acetophenons, Göttingen 1877. — [2]) Bonné, Ann. (1877) **187**, 1. — [3]) Buchka, Ber. (1877) **10**, 1714. — [4]) Engler und Emmerling, Ber. (1870) **3**, 886. — [5]) Ann. (1882) **212**, 159. — [6]) Ber. (1882) **15**, 2084; vergl. Ber. (1884) **17**, 963, 1613; (1885) **18**, 2238; Ann. (1883) **221**, 323. — [7]) Ann. (1884) **223**, 138. — [8]) Ann. (1884) **223**, 139; vergl. Ber. (1881) **14**, 2462, 2470.

Auszug über Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und reinigt das zurückbleibende Oel durch ein- oder zweimaliges Rektificiren im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85 Proc. von dem angewandten Benzaldehyd. Als Nebenprodukt bildet sich etwas Dibenzalaceton, dessen Zersetzungsprodukte sich dem Destillate beimischen, wenn man nicht im Vakuum destillirt. Um die grosse Wassermenge zu vermeiden, kann man sich auch folgender Vorschrift bedienen. 138 Thle. Benzaldehyd, 276 Thle. Aceton, 1000 Thle. Wasser und 442 Thle. Alkohol von 96 Proc. werden vermischt. Die dabei erhaltene klare Lösung wird mit einer Lösung von 14 Thln. Aetznatron in 140 Thln. Wasser versetzt.

Das Benzylidenaceton ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol oder Chloroform, schwerer in Petroleumäther löslich. Es schmilzt bei 41 bis 42° und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 260 bis 262°, unter einem Druck von 25 mm bei 151 bis 153°.

Dibenzylidenaceton (Dibenzalaceton): $\begin{matrix} C_6H_5 . CH{=}CH \\ C_6H_5 . CH{=}CH \end{matrix}\Big\rangle CO$,

wird durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Salzsäure, Schwefelsäure oder Natronlauge erhalten, vorausgesetzt, dass der Benzaldehyd im Ueberschuss vorhanden ist.

Darstellung[1]). 10 Thle. Benzaldehyd und 3 Thle. Aceton werden in 200 Thln. Wasser und 130 Thln. Alkohol aufgelöst und mit 20 Thln. zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Bereits nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei hellgelber, flachprismatischer und blättchenförmiger Krystalle. Man filtrirt nach drei- bis viertägigem Stehen ab, wäscht den Rückstand einige Male mit kaltem verdünntem Alkohol aus und krystallisirt ihn endlich aus siedendem Alkohol um.

Man kann auch von dem Benzalaceton ausgehen und 7 Thle. des letzteren mit 5 Thln. Benzaldehyd, 200 Thln. Wasser, 150 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge mischen und einige Tage stehen lassen. 91 Thle. Benzalaceton lieferten 138 Thle. Dibenzalaceton (Theorie: 146 Thle). Es ist schwer in Aether und kaltem Alkohol, reichlich in siedendem Alkohol, Chloroform und Aceton löslich und schmilzt bei 112 bis 112,5°. Bei der Destillation wird es unter Bildung von Kohlenwasserstoffen theilweise zersetzt.

Benzophenon, Diphenylketon: $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle CO$.

Das Benzophenon entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kalk[2]) und wird am vortheilhaftesten so dargestellt. Durch fraktionirte Destillation kann es leicht von den bei dieser Reaktion auftretenden Nebenprodukten Benzol, Diphenyl, Anthrachinon etc. getrennt werden. Es wird ausserdem erhalten durch Oxydation des Diphenylmethans[3]) oder der Diphenylessig-

---

[1]) Ann. (1884) **223**, 141. — [2]) Peligot, Ann. (1834) **12**, 36; Chancel, ibid. (1849) **72**, 279; Behr, Ber. (1872) **5**, 970. — [3]) Zincke, Ann. (1871) **159**, 377.

säure (Jena), durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Quecksilberdiphenyl [1]), durch Erhitzen von Benzoësäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid [2]), oder durch Behandeln von Benzoylchlorid oder Phosgengas ($COCl_2$) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [3]).

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether und bildet farblose Krystalle, die bei 27° oder bei 49° schmelzen [4]) und bei 300° destilliren. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub verwandelt es sich in Diphenylmethan. Natriumamalgam führt es in Diphenylkarbinol (Benzhydrol): $(C_6H_5)_2CH(OH)$, über. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt zwei Dinitrobenzophenone; es entsteht hauptsächlich ein bei 148 bis 149° schmelzendes (β-) Dinitrobenzophenon, als Nebenprodukt α-Dinitrobenzophenon (Schmelzp. 189°). Dasselbe wird besser durch Oxydation des bei 183° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans erhalten. Das isomere bei 118° schmelzende Dinitrodiphenylmethan geht bei der Oxydation in γ-Dinitrobenzophenon [5]) (Schmelzp. 196°) über.

Amidoverbindungen des Benzophenons.

p-Amidobenzophenon: $C_6H_5.CO[1]C_6H_4[4]NH_2$, wird nach O. Döbner [6]) gebildet, wenn man den aus Phtalanil: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>\!N.C_6H_5$, Benzoylchlorid und Chlorzink gebildeten Körper: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>\!N[4]C_6H_4[1]CO.C_6H_5$, mit alkoholischem Kali kocht. Die Base ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich und krystallisirt in farblosen, bei 124° schmelzenden Blättchen. Durch salpetrige Säure wird sie in das unten beschriebene Oxybenzophenon umgewandelt.

o-Amidobenzophenon: $C_6H_5.CO[1]C_6H_4[2]NH_2$, wurde von R. Geigy und W. Königs [7]) durch Reduktion des bei 105° schmelzenden *o*-Nitrobenzophenons erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, flimmernden Blättchen, welche bei 105 bis 106° schmelzen und in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether löslich sind.

m-Amidobenzophenon: $C_6H_5.CO[1]C_6H_4[3]NH_2$, entsteht nach R. Geigy und W. Königs [8]) durch Reduktion von *m*-Nitrobenzo-

[1]) Otto, Ber. (1870) **3**, 197. — [2]) Kollarits und Merz, ibid. (1872) **5**, 447; (1873) **6**, 536. — [3]) Friedel, Crafts und Ador, ibid. (1877) **10**, 1854. — [4]) Zincke, Ann. (1871) **159**, 377; 381; Ber. (1871) **4**, 576, die bei 27° schmelzenden Krystalle werden bei längerem Aufbewahren trübe und gehen in die andere Modifikation über. — [5]) W. Städel und H. Prätorius, Ann. (1878) **194**, 338; Ber. (1878) **11**, 746, 1747. — [6]) Ber. (1880) **13**, 1012; (1881) **14**, 1836; Ann. (1881) **210**, 266. — [7]) Ber. (1885) **18**, 2403. — [8]) Ber. (1885) **18**, 2401.

phenon und schmilzt bei 87°. Es ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich.

Dimethylamidobenzophenon: $C_6H_5.CO[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, entsteht nach O. Fischer[1]) beim Erhitzen von 1 Mol. Benzoësäure mit 1 Mol. Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid auf 180 bis 200° und bildet aus Petroleumäther koncentrisch gruppirte Nadeln, die bei 38 bis 39° schmelzen.

Diamidobenzophenone: $C_{13}H_{12}N_2O$, entstehen durch Reduktion der oben beschriebenen Dinitrobenzophenone. Das α-Dinitrobenzophenon liefert ein bei 172° schmelzendes Diamidobenzophenon[2]), welches die Konstitution $C_6H_4\begin{cases}[4]NH_2\\[1]CO[1]\end{cases}C_6H_4[4]NH_2$ besitzt, weil es mit salpetriger Säure in das bei 210° schmelzende Dioxybenzophenon übergeht. Mit diesem Diamidobenzophenon muss derjenige Körper identisch sein, welcher nach Wichelhaus[3]) bei der Spaltung von p-Rosanilin oder Rosanilin mittelst Salzsäure entsteht. Die auf diese Weise erhaltene Base zeigte jedoch den Schmelzpunkt 237°. Das aus β-Dinitrobenzophenon entstehende β-Diamidobenzophenon[4]) bildet gelbe, bei 165° schmelzende Nadeln.

Trimethyldiamidobenzophenon: $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[4]N(CH_3)_2\\[1]\end{cases}\\CO\\C_6H_4\begin{cases}[1]\\[4]NH.CH_3\end{cases}\end{matrix}$,

wurde von Wichelhaus[5]) durch längeres Erhitzen von Pentamethylviolett mit Salzsäure neben Dimethylanilin erhalten. Die Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln.

Tetramethyldiamidobenzophenon[6]): $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[4]N(CH_3)_2\\[1]\end{cases}\\CO\\C_6H_4\begin{cases}[1]\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}\end{matrix}$.

Diese Base entsteht, wenn man das aus Dimethylanilin und Phosgengas gebildete Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure auf Dimethylanilin einwirken lässt.

Darstellung. Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis die Gewichtszunahme des letzteren so viel beträgt, dass auf 2 Mol. Dimethylanilin 1 Mol. Phosgen kommt. Der auf diese Weise erhaltene Krystallbrei, der zum grössten Theil aus dem Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure und Dimethylanilin besteht, wird hierauf lau-

---

[1]) Ann. (1881) **206**, 88. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1747. — [3]) Ber. (1886) **19**, 110. — [4]) Ann. (1849) **72**, 281; (1878) **194**, 356; Ber. (1872) **5**, 797. — [5]) Ber. (1886) **19**, 108. — [6]) W. Michler, Ber. (1876) **9**, 715; W. Michler und Ch. Dupertuis, Ber. (1876) **9**, 1900.

gere Zeit auf dem Wasserbade in einem geschlossenen Gefäss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion löst man das erhaltene Produkt in Wasser, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über und reinigt den Rückstand durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen des Filtrates mit Natronlauge.

Die Base ist leicht in Aether und heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in Blättchen, die bei 179° schmelzen. Durch Reduktionsmittel wird sie in Tetramethyldiamidobenzhydrol umgewandelt. Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosgen und ähnliche Körper führen die Base in das nicht genügend bekannte Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid: $\begin{matrix} C_6H_4\{^{[4]}N(CH_3)_2 \\ \quad\{^{[1]}\}CCl_2 \\ C_6H_4\{^{[1]}\quad\quad \\ \quad\{^{[4]}N(CH_3)_2 \end{matrix}$, über, welches sich mit tertiären Basen in Gegenwart von Kondensationsmitteln leicht zu Farbstoffen kondensirt. Erhitzt man das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Ammoniaksalzen oder den Salzen von primären Aminen in Gegenwart von Chlorzink oder ähnlichen wasseranziehenden Mitteln, so entstehen gelbe oder orangegelbe Farbstoffe (Auramine).

Tetraäthyldiamidobenzophenon[1]): $\begin{matrix} C_6H_4\{^{[4]}N(C_2H_5)_2 \\ \quad\{^{[1]}\}CO \\ C_6H_4\{^{[1]}\quad\quad \\ \quad\{^{[4]}N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$,

wurde von Michler und Gradmann aus Phosgen und Diäthylanilin in derselben Weise wie das entsprechende Methylderivat dargestellt.

Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, die bei 95 bis 96° schmelzen. Das Verhalten der Base gegen Reduktionsmittel und gegen Basen in Gegenwart von Kondensationsmitteln ist dem des Tetramethyldiamidobenzophenons ganz analog.

Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol:

$\begin{matrix} C_6H_4\{N(CH_3)_2 \\ \quad\{-CO\} \\ C_6H_4\{-CO \\ \quad\{N(CH_3)_2 \end{matrix}$ $C_6H_3 . N(CH_3)_2$ (Schmelzp. 122°) und

Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol:

$\begin{matrix} C_6H_4\{N(C_2H_5)_2 \\ \quad\{-CO\} \\ C_6H_4\{-CO \\ \quad\{N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$ $C_6H_3 . N(C_2H_5)_2$ (Schmelzp. 70°), entstehen als Nebenprodukte

[1]) Ber. (1876) 9, 1914.

bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und Tetraäthyldiamidobenzophenons; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich und können auf diese Weise von den genannten Basen getrennt werden.

p-Oxybenzophenon: $C_6H_4\begin{cases}[4]OH\\[1]CO\,.\,C_6H_5\end{cases}$.

Dieser Körper wurde von O. Döbner[1]) bei der Behandlung des *p*-Amidobenzophenons mit salpetriger Säure erhalten. Er entsteht ausserdem, wenn man Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5\,.\,CO\,.\,OC_6H_5$, mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink in Benzoylphenylbenzoat: $C_6H_5\,.\,CO\,.\,OC_6H_4\,.\,CO\,.\,C_6H_5$ (Schmelzp. 112,5°), überführt und letzteres mit alkoholischem Kali kocht. Er kann ferner erhalten werden neben Benzoësäurephenyläther bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol in Gegenwart von Zinkoxyd. Auch entsteht er neben Benzoësäure beim Schmelzen von Oxydiphenylphtalid mit Kali. Das Oxybenzophenon ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 134°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht *p*-Oxybenzoësäure. Diese Reaktion giebt über die Konstitution des Körpers Aufschluss.

α-Dioxybenzophenon: $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[4]OH\\[1]\end{cases}\\C_6H_4\begin{cases}[1]\\[4]OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}CO.$

Der Körper entsteht nach Städel und Gail[2]), wenn man das durch Oxydation des

Dibenzoyldioxydiphenylmethans $CH_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\C_6H_4\,.\,O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{cases}$,

erhaltene, bei 182° schmelzende

Dibenzoyldioxydiphenylketon . . $CO\begin{cases}C_6H_4\,.\,O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\C_6H_4\,.\,O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{cases}$,

mit alkoholischem Kali behandelt. Er kann auch aus *α*-Diamidobenzophenon (Schmelzp. 172°) und salpetriger Säure dargestellt werden. Gräbe und Caro[3]) erhielten ihn neben Phenol durch Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 220 bis 250°, Baeyer und Burkhardt[4]) durch Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali. Nach C. Liebermann[5]) entsteht er beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf eine höhere Temperatur.

Das Dioxybenzophenon ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und kohlensaurem Natrium löslich und krystallisirt in langen feinen Nadeln oder Blättchen, die bei 210° schmelzen. Beim Schmelzen mit Kali geht es in Kohlensäure und Phenol über. Lässt man auf das Dioxybenzophenon Dreifachchlorphosphor einwirken und behandelt das erhaltene Produkt mit Phenol und etwas koncentrirter Schwefelsäure, so entsteht Aurin (Gräbe und Caro). Essigsäureanhydrid verwandelt es in die bei 152° schmelzende Acetylverbindung, beim Erhitzen mit Kalihydrat und Jodäthyl entsteht der Aethyläther, welcher bei 131° schmilzt und auch durch Oxydation des Di-

[1]) Ber. (1876) **9**, 1918; (1877) **10**, 1969; (1881) **14**, 1840; Ann. (1881) **210**, 249; v. Pechmann, Ber. (1880) **13**, 1614. — [2]) Ber. (1878) **11**, 746, 1747; Ann. (1878) **194**, 334; (1883) **218**, 353. — [3]) Ber. (1878) **11**, 1348. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 1299; Ann. (1880) **202**, 126. — [5]) Ber. (1873) **6**, 951; (1878) **11**, 1434.

äthyldioxydiphenylmethans erhalten werden kann. Jodmethyl und Aetznatron führen das Dioxybenzophenon in den bei 144° schmelzenden Dimethyläther: $C_6H_4\begin{cases}[4]O.CH_3\\[1]\end{cases}CO$, über. Derselbe Aether entsteht neben Kohlensäure durch $C_6H_4\begin{cases}[1]\\[4]O.CH_3\end{cases}$ Oxydation der Anisilsäure [1]):

$$\begin{matrix}CH_3.O[4]C_6H_4[1]\\CH_3.O[4]C_6H_4[1]\end{matrix}\Big\}C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix},$$

in essigsaurer Lösung mit Kaliumchromat. Durch die letztere Bildungsweise ist die Konstitution des Aethers und mithin auch die des α-Dioxybenzophenons aufgeklärt.

Ueber die Anisilsäure sei hier Folgendes bemerkt. Der Anisaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[4]O.CH_3\\[1]COH\end{cases}$, geht beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung in das dem Benzoïn: $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$, analoge Anisoïn: $C_6H_4\begin{cases}[4]O.CH_3\\[1]CH(OH).CO[1]C_6H_4[4]O.CH_3\end{cases}$ (Schmelzp. 113°), über, woraus durch Oxydation Anisil:

$$C_6H_4\begin{cases}[4]O.CH_3\\[1]CO.CO[1]C_6H_4[4]O.CH_3\end{cases}$$

(Schmelzp. 133°), erhalten wird. Letzteres wird beim Behandeln mit Alkalien in die oben erwähnte Anisilsäure (Schmelzp. 164°) verwandelt. Die Bildung derselben ist der der Benzilsäure aus Benzil entsprechend.

β-Dioxybenzophenon: $CO\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH\\[1]C_6H_4[2]OH\end{cases}$, wird nach Städel und E. Sauer durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Diamidobenzophenon erhalten und bildet kleine, weisse, bei 161 bis 162° schmelzende Nadeln. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 89 bis 90°, die Dibenzoylverbindung bei 101 bis 102°. Schmelzendes Kali verwandelt das β-Dioxybenzophenon in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

o-Phenyltolylketon: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\[2]CH_3\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von o-Benzyltoluol, bei der Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und durch Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und Phosphorsäureanhydrid. Wird es oxydirt, so bildet sich o-Benzoylbenzoësäure. Es ist eine farblose, bei 306 bis 307° siedende Flüssigkeit.

p-Phenyltolylketon: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\[4]CH_3\end{cases}$, bildet sich, wenn man p-Benzyltoluol oxydirt, ferner beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und Phosphorsäureanhydrid auf 180 bis 200°, bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und p-toluylsaurem Kalk und bei der Einwirkung von p-Toluylsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Es schmilzt bei 57° und siedet bei 326°. In Alkohol ist es wenig, in Aether und Benzol leicht löslich; beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250 bis 270° entsteht Benzol und p-Toluylsäure.

---

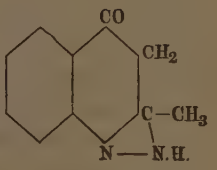
[1]) Magnus Bösler, Ber. (1881) **14**, 328.

Diphenylenketon[1]:

Das Diphenylenketon entsteht bei der Oxydation von Fluoren, Diphenylenglykolsäure und Fluorenalkohol mit Chromsäure, bei der Destillation der *o*-Diphenylkarbonsäure, der Diphenylenketonkarbonsäure, der Diphensäure und der Isodiphensäure mit Kalk, ferner bei der Destillation des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk oder über erhitztes Bleioxyd.

Da die Diphensäure Di-*o*-diphenylkarbonsäure, die Isodiphensäure *o-m*-Diphenylkarbonsäure ist, so nimmt die CO-Gruppe des Diphenylenketons in einem der beiden Benzolreste die Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste ein. In dem anderen Benzolrest nimmt sie wahrscheinlich auch die Orthostellung ein, weil das Diphenylenketon bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geringe Mengen von Phtalsäure liefert.

Das Diphenylenketon ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in gelben, derben, rhombischen, bei 83 bis 84° schmelzenden Krystallen. Es siedet bei 338° unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in *o*-Diphenylkarbonsäure über. Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint es vollständig verbrannt zu werden.

Methyloxychinizin[2]: $C_{10}H_{10}N_2O =$ 

Lässt man gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Acetessigester auf einander einwirken, so bildet sich in der Kälte zunächst unter Austritt von Wasser der Phenylhydrazinacetessigester: $C_6H_5.N\langle^{NH}_{C(CH_3)}{-}CH_2.CO_2.C_2H_5$.

Wird dieser Aether längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so kondensirt er sich nach Knorr unter Austritt von Alkohol zu Methyloxychinizin. Knorr nennt den letzteren Körper in seinem Patente Oxypyrazol.

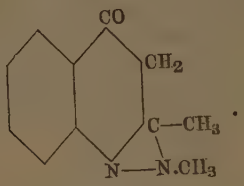
Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigester gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Kondensationsprodukt etwa zwei Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein

[1]) Ann. (1873) **166**, 373; (1878) **193**, 115; Ber. (1878) **11**, 1216; (1883) **16**, 502. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2597; (1884) **17**, 546, 2032. D. R.-P. 26429 vom 22. Juli 1883 ab.

wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene, blendend weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Methyloxychinizin ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether oder Ligroïn, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in derben, bei 127° schmelzenden Prismen; bei der Destillation geht es unzersetzt über. Der Körper ist gleichzeitig Säure und Base. Bei der Methylirung geht er in Antipyrin über. Mit Phenylhydrazin erhitzt liefert er einen Körper von der Formel $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

Dimethyloxychinizin, Antipyrin: $C_{11}H_{12}N_2O$ =



Diese Base wird seit einiger Zeit von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning auf Grund eines Patentes von L. Knorr[1]) im Grossen dargestellt und unter dem Namen Antipyrin als antipyretisches Mittel in den Handel gebracht.

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge gleicher Theile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und das Dimethyloxychinizin durch Zusatz von koncentrirter Natronlauge als dickes Oel abgeschieden. Hierauf schüttelt man mit viel Aether aus. Durch Abdampfen des Aethers erhält man die Base in reinem Zustande. Man kann die Base auch mit Chloroform oder Benzol ausschütteln, erhält sie aber nicht so rein. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man sie aus Toluol um.

Das Antipyrin ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, oder Chloroform, schwer in Aether oder Ligroïn löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 116° schmelzenden Blättchen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Antipyrins eine intensiv rothe Färbung. In verdünnter Lösung liefert salpetrige Säure eine charakteristische blaugrüne Färbung.

Die Darstellung des Antipyrins ist durch folgendes Patent geschützt. Dr. Ludwig Knorr in Erlangen. P.R. Nr. 26429 vom 22. Juli 1883 ab: Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen auf Hydrazine.

[1]) D. R.-P. 26429 vom 22. Juli 1883 ab; Ber. (1884) **17**, 546, 2032.

Inhalt: Unter Oxypyrazolen werden die unter Austritt von Wasser und Alkohol sich bildenden Kondensationsprodukte von Acetessigestern mit Hydrazinen verstanden.

Besonders beschrieben ist die Darstellung des Methylphenyloxypyrazols aus Phenylhydrazin und Acetessigester (s. o.). Ebenso ist erwähnt, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Halogenalkylen auf 100° sehr leicht Alkylderivate und beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit Phenylhydrazin, ein Anhydrid von der Formel $C_{20}H_{18}N_4O$ liefert [1]).

In gleicher Weise wie Phenylhydrazin reagiren unter Wasser- und Alkoholaustritt die aus Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin, Amidoanthracen, Amidobenzoësäure und ihren alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten (Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethylderivaten) erhaltenen Hydrazine auf Acetessigäther und seine alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukte.

Die Einwirkungsprodukte sind substituirte Oxypyrazole. Sie gleichen dem oben beschriebenen Methylphenyloxypyrazol im allgemeinen Verhalten, indem sie sowohl basische als saure Eigenschaften zeigen und sich leicht methyliren lassen.

Patentansprüche. 1. Darstellung von Oxypyrazolen und substituirten Oxypyrazolen aus Acetessigester oder seinen alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten einerseits und den oben näher bezeichneten Hydrazinen andererseits durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemisches gleicher Aequivalente auf 100°. 2. Darstellung der Alkylderivate der Oxypyrazole nach den bekannten Methoden der Alkylirung. 3. Darstellung von Anhydridkörpern, die durch Kondensation von zwei Molekülen eines Oxypyrazols unter Austritt eines Wassermoleküls entstehen, in oben beschriebener Weise.

Einige in diesem Patente bezeichneten Homologen des Oxymethylchinizins und Dimethyloxychinizins sind von Knorr [2]) in der That dargestellt und beschrieben worden. Dieselben zeigen folgende Schmelzpunkte:

o-Toluoloxymethylchinizin	Schmelzp.	183°
o-Toluolmethyloxychinizin	„	97°
p-Toluolmethyloxychinizin	„	140°
p-Toluoldimethyloxychinizin	„	137°
α-Naphtomethyloxychinizin	„	190°
β-Naphtomethyloxychinizin	„	190°
β-Naphtodimethyloxychinizin	„	129°

Im Anschluss an das Antipyrin sei hier das Patent 32280 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. vom 12. December 1884 mitgetheilt. Dasselbe lautet: Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen von Metakarbonsäurcäthern der Pyridin-, Chinolin- etc. Basen.

Unter „Pseudostyrilen“ sind die den Orthooxy-, Pyridin-, Chinolin- etc. Basen isomeren Verbindungen zu verstehen, welche statt der Atomgruppirung N=C(OH) die isomere Gruppe CO—NH (Imid und Karbonyl) enthalten.

---

[1]) Nach späteren Untersuchungen von Knorr kommt jedoch diesem Körper die Formel $C_{20}H_{18}N_4O_2$ zu. — [2]) Ber. (1884) 17, 550.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft hat A. Hantzsch[1]) eine Methode zur Darstellung eines alkylirten Pseudostyrils (Methylpseudolutidostyrils) veröffentlicht. Dabei wurde ein Methylammoniumsalz des Kollidindikarbonsäureäthers als Ausgangsmaterial gewählt. Dieses giebt nämlich mit Alkalien ein Dehydrid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Ammoniumbase)}}{C_5(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2N(CH_3OH)} + 2H_2O = 2C_2H_5OH + \underset{\text{(Dehydrid)}}{C_{11}H_{13}O_4N} + H_2O.$$

Das Dehydrid zerfällt beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Methylpseudolutidostyril:

$$C_{11}H_{13}O_4N + H_2O = CH_3.COOH + CO_2 + \underset{\text{(Methylpseudolutidostyril).}}{C_8H_{11}ON}$$

Die Eigenschaften dieses Körpers sind in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft an oben citirter Stelle bereits publicirt.

Zur technischen Darstellung derartiger Pseudostyrile, die zu technischen Zwecken Verwendung finden sollen, eignen sich wegen leichterer Additionsfähigkeit an die Halogenverbindungen der Alkoholradikale (Methyl-Aethyl etc.) ausschliesslich die Monokarbonsäureäther der Pyridin- und Chinolinbasen, sobald sie nur die $CO.OC_2H_5$-Gruppe in der Metastellung zum Stickstoff enthalten. Z. B. addirt sich 1 Mol. Jodmethyl zu 1 Mol. Phenyllutidinmonokarbonsäureäther sehr leicht zum Jodid einer Ammoniumbase:

$$C_5H\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_6H_5)\end{cases}(CO_2C_2H_5)N + CH_3J = C_5H\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_6H_5)\end{cases}(CO_2C_2H_5)N.CH_3J.$$

Durch Behandlung dieses Ammoniumsalzes mit Alkali entsteht ein Dehydrid mit der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_2N$. Letzteres zerfällt beim Erwärmen mit koncentrirten Mineralsäuren in Essigsäure und das methylirte Pseudostyril des Phenylpikolins nach der Gleichung:

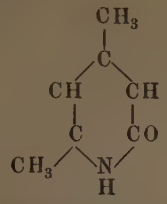
$$C_{15}H_{15}O_2N + H_2O = CH_3COOH + C_{13}H_{13}ON.$$

Der oben erwähnte Phenyllutidinmonokarbonsäureäther kann z. B. aus dem Phenyllutidindikarbonsäureäther dargestellt werden. Man kocht letzteren (1 Mol.) mit KOH (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mehrere Stunden, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Wasser, wodurch der unveränderte Dikarbonsäureäther gefällt wird; aus dem Filtrate schlägt man durch Zusatz von Salzsäure (1 Molekül) den sauren Aether $C_5\begin{cases}(CH_3)_2(COOC_2H_5)\\(C_6H_5)(COOH)\end{cases}N$ nieder. Letzterer zerfällt bei der Destillation in CO_2 und den Monokarbonsäureäther $C_5\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_6H_5)\end{cases}(COO\underset{H}{C_2H_5})N$. Derselbe bildet ein dickes Oel vom Siedepunkt 315 bis 320°, bildet Salze und vereinigt sich schon bei 100° mit Jodmethyl vollständig, während sich der Dikarbonsäureäther überhaupt nicht mit Halogenalkylen verbindet. An Stelle des Kollidinmonokarbonsäureäthers oder des Phenyllutidinmonokarbonsäureäthers lassen sich alle übrigen Metakarbonsäureäther von Pyridin- und Chinolinbasen zur Darstellung analoger Pseudostyrile benutzen; z. B. der durch Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Acetessigäther dargestellte Lepidinmetakarbonsäureäther. Statt Jodmethyl können natürlich auch andere Halogenalkyle, wie Bromäthyl, Jodäthyl, Chlormethyl, Verwendung finden. Statt der Aethyläther der Metakarbonsäuren lassen sich auch die anderen Alkyläther derselben verwenden.

---

[1]) Ber. (1885) 18, 1019.

Die Pseudostyrile sind unter Umständen auch dann noch beständig, wenn das am Stickstoff befindliche Alkoholradikal durch Wasserstoff ersetzt ist. So existirt z. B. das Pseudostyril:



Derartige freie Pseudostyrile lassen sich durch Erwärmen mit 1 Mol. Na in alkoholischer Lösung und 1 Mol. Halogenalkyl wieder alkyliren.

Patentansprüche. 1. a. Darstellung von alkylirten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen der Metakarbonsäureäther der Pyridinbeziehungsweise Chinolinbasen z. B. des Kollidinmonokarbonsäureäthers, durch Behandlung derselben mit Alkalien und Erwärmen der entstandenen Dehydride mit koncentrirten Mineralsäuren. b. Darstellung von alkylirten Pseudostyrilen aus den freien Pseudostyrilen durch Erwärmen der letzteren mit 1 Mol. Na und 1 Mol. Halogenalkyl in alkoholischer Lösung. 2. Darstellung der Ammoniumverbindungen der unter 1. erwähnten Karbonsäureäther durch Behandlung derselben mit Haloidalkylen in der Wärme. 3. Darstellung der unter 1. erwähnten Monokarbonsäureäther durch Spaltung der sauren Dikarbonsäureäther in der Hitze, z. B. Darstellung des Phenyllutidinmonokarbonsäureäthers aus dem sauren Phenyllutidindikarbonsäureäther.

Phenanthrenchinon: $C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ | \quad | \\ C_6H_4 . CO \end{matrix}$.

Das Phenanthren wird von Oxydationsmitteln nicht so leicht wie das isomere Anthracen angegriffen. Braunstein und Schwefelsäure oder Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung wirken kaum auf den ersteren Kohlenwasserstoff ein; geeignete Oxydationsmittel sind jedoch Chromsäure in essigsaurer Lösung (Gräbe) oder ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Fittig und Ostermayer) in wässeriger Lösung. Durch das letztere wird nach R. Anschütz und G. Schultz [1]) das Phenanthren schon in der Kälte angegriffen und zunächst in Phenanthrenchinon verwandelt.

Zur Darstellung des Phenanthrenchinons in kleinem Maassstabe (z. B. auch um ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen auf Phenanthren zu prüfen) löst man 1 Thl. Kohlenwasserstoff in 4 bis 5 Thln. Eisessig in gelinder Wärme und setzt der Lösung nach und nach 2,2 Thle. Chromsäure in 5 bis 6 Thln. Eisessig gelöst zu. Hierauf kocht man das Reaktionsprodukt eine Zeit lang am aufsteigenden Kühler, destillirt hierauf den grössten Theil des Eisessigs ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den abfiltrirten und mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag aus Eisessig, Alkohol oder Benzol um.

Für eine Darstellung des Phenanthrenchinons in grösserem Maassstabe haben R. Anschütz und G. Schultz folgende Methode vorgeschlagen. In

[1]) Ann. (1878) **196**, 40.

grossen, mehrere Liter fassenden Porcellanschalen werden ½ Liter concentrirte Schwefelsäure, 1½ Liter Wasser und 300 g Kaliumdichromat erwärmt und nach erfolgter Lösung mit 100 g Kohlenwasserstoff (man wendet die bei 320 bis 340° siedende Portion der leicht löslichen, festen Bestandtheile des Steinkohlentheers an, welche womöglich vorher durch Auskochen mit Säuren und Alkalien von Phenolen und Akridin befreit sind) versetzt. Die hierauf eintretende Reaktion ist anfangs sehr stürmisch, die Kohlenwasserstoffe gerathen ins Schmelzen, und es entweicht viel Kohlensäure und Wasserdampf, während die chromsäurehaltige Flüssigkeit sich grün färbt. Um das Ueberschäumen zu verhindern, ist es rathsam, im Anfange die Flamme zu entfernen und das Gemenge gut durchzurühren. Sobald die Einwirkung ruhiger von Statten geht, unterstützt man die Reaktion durch gelindes Erwärmen, trägt nach und nach unter häufigem Umrühren noch 300 g gepulvertes Kaliumdichromat ein und hält die Flüssigkeit noch einige Zeit in ruhigem Kochen. Man lässt erkalten, setzt Wasser zu, filtrirt die krümelige, gelbe Masse durch Leinwand und wäscht sie gut mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt durchläuft. Das Reaktionsprodukt wird hierauf getrocknet, zerrieben und in koncentrirte Schwefelsäure eingetragen. Man lässt 12 bis 24 Stunden stehen, versetzt mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Durch diese Operation wird alles Chrom, etwa vorhandenes Akridin und Diphensäure in Lösung gebracht. Um die letzten Antheile von organischen Säuren zu entfernen, behandelt man den Rückstand in der Kälte mit Alkali, wäscht mit Wasser aus, trocknet den Rückstand und zieht ihn mit Aether aus, um ihn von unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoffen zu befreien. Der Rest besteht aus Phenanthrenchinon und Anthrachinon und wird mit einer erwärmten, möglichst koncentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium behandelt. Beim Filtriren bleibt Anthrachinon zurück, das Phenanthrenchinon geht in Lösung und wird aus derselben auf Zusatz von Sodalösung, Eisenchlorid und Salzsäure oder am besten von Kaliumdichromat und Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen wird es aus Alkohol, Eisessig oder Theerölen krystallisirt.

Das Phenanthrenchinon ist kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, etwas besser in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in goldglänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 200° schmelzen und über 360° fast unzersetzt destilliren. Von schwefliger Säure, Zinnchlorür oder Zinkstaub und Natronlauge wird es in Phenanthrenhydrochinon: $C_{14}H_{10}O_2$, umgewandelt. Saures schwefligsaures Natrium führt es in eine Verbindung $C_{14}H_8\begin{cases}OH\\O.SO_3.Na\end{cases}$, über, welche sich in Wasser leicht löst und durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien wieder unter Abscheidung von Phenanthrenchinon zerlegt wird. Das saure schwefligsaure Natrium ist daher ein sehr geeignetes Mittel, um Kohlenwasserstoffe, resp. deren Oxydationsprodukte auf Phenanthrenchinon zu prüfen. Von koncentrirter Schwefelsäure wird das Phenanthrenchinon in der Kälte fast ohne Veränderung mit schmutzig grüner Farbe aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Schwefelsäureanhydrid führt es bei 100° in eine Sulfosäure (wesentlich Disulfosäure) über. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure bildet sich das bei 257° schmelzende Mononitrophenanthrenchinon, mit einem Gemenge von koncentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein bei 294° schmelzendes Dinitrophenanthrenchinon, welches gelbe, in Alkohol und Benzol wenig lösliche Blättchen bildet, und ein anderes, nicht rein dargestelltes Isomeres, das bei der Oxydation in β-Dinitrodiphensäure (Schmelzp. 297°)

verwandelt wird. Das bei 294° schmelzende Dinitroprodukt geht durch Oxydation in die bei 253° schmelzende α-Dinitrodiphensäure über. Durch Aceton und Natronlauge wird es in ein grünes amorphes Produkt verwandelt. Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Diamidophenanthrenhydrochinon. Das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Alkalien ist sehr bemerkenswerth. Wird dasselbe mit einer Lösung von Aetznatron, Aetzkali oder Barythydrat gekocht, so geht es nach Caro in Diphenylenglykolsäure [1]: $C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_4 \diagup$ COH.COOH, über, woraus bei weiterer Einwirkung der genannten Alkalien Diphenylenketon [2]: $C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_4 \diagup$ CO, und Fluorenalkohol [3]: $C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_4 \diagup$ CH.OH, gebildet werden. Kocht man das Phenanthrenchinon mit alkoholischem Kali, so liefert es Diphensäure [4]). Bei der Destillation des Phenanthrenchinons mit Natronkalk entsteht fast glatt Diphenyl [Gräbe [5])], wendet man jedoch gebrannten Kalk an, so werden nach R. Anschütz und G. Schultz [6]) Fluorenalkohol, Fluoren und Diphenylenketon gebildet. Daneben treten Wasserstoff und ein rother Körper (s. u.) auf. Diphenylenketon bildet sich auch beim Ueberleiten von Phenanthrenchinon über erhitztes Bleioxyd [7]). Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon werden stickstoffhaltige Phenanthrenderivate hervorgebracht.

Bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit Zinkstaub entsteht Phenanthren neben einem rothen Körper, welcher auch bei der Destillation des Phenanthrenchinons, der Diphensäure oder Diamidodiphensäure mit Kalk auftritt. Diese nicht näher untersuchte Substanz, die ein geringes, aber unvermeidlich auftretendes Nebenprodukt bei den soeben angeführten Reaktionen ist, lässt sich von den Hauptprodukten durch Destillation oder Behandeln mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, trennen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert sie eine Sulfosäure, welche Seide roth färbt.

Das Phenanthrenchinon kondensirt sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit Thiophen und dessen Homologen zu gefärbten Produkten (Reaktion von Laubenheimer [8]). Löst man Phenanthrenchinon und Thiophen in Eisessig und setzt koncentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein tiefblauer Brei. Die Lösung, vorsichtig in Wasser gegossen, scheidet dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende Flocken ab, die ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Das so erhaltene Kondensationsprodukt: $C_{18}H_{10}SO$, ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, koncentrirter Schwefelsäure, leicht löslich aber in Chloroform mit grüner Farbe; aus der Chloroformlösung wird es durch Ligroïn gefällt, jedoch dabei theilweise zersetzt. Aus Thiotolen und Phenanthrenchinon entsteht ein ganz analoger Körper, der die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}OS$ besitzt. Derselbe bildet ein tief dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken Kupferglanz annimmt. Er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit prächtig violettblauer Farbe.

Das Phenanthrenchinon liefert mit Acetessigester [9]) oder Aceton [10]) in Gegenwart von Alkalien Kondensationsprodukte.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 126, 534. — [2]) R. Anschütz und F. R. Japp, ibid. (1878) **11**, 211. — [3]) R. Anschütz und G. Schultz, Ann. (1879) **196**, 47. — [4]) Ibid. (1879) **196**, 49. — [5]) Ibid. (1873) **167**, 145. — [6]) Ibid. (1879) **196**, 44. — [7]) Ber. (1883) **16**, 502. — [8]) Ber. (1875) **8**, 224; vergl. Ber. (1883) **16**, 2972; (1884) **17**, 1338. — [9]) Ber. (1883) **16**, 275, 726. — [10]) Ber. (1884) **17**, 2825.

Anthrachinon: $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{cases}C_6H_4$.

Mol.-Gew. 208. — Zusammens. 80,77 Proc. C, 3,85 Proc. H und 15,38 Proc. O.

Bei der Oxydation des Anthracens und einiger Derivate desselben wird ein Körper: $C_{14}H_8O_2$, gebildet, welchen sein Entdecker Laurent[1]) zuerst als Paranaphtalose, dann als Anthracenuse bezeichnete. Anderson[2]) nannte ihn später Oxanthracen, Fritzsche Oxyphoten. Gräbe und Liebermann[3]) betrachteten diesen Körper als ein dem Benzochinon analoges Anthracenderivat und gaben ihm daher den Namen Anthrachinon. Spätere Untersuchungen, namentlich die Beobachtungen, dass die Substanz durch Destillation von benzoësaurem Kalk entsteht [Kekulé und Franchimont][4]) und beim Schmelzen mit Aetzkali wieder in Benzoësäure übergeht [Gräbe und Liebermann][5]), machten die Annahme wahrscheinlich, dass das Anthrachinon kein Chinon: $C_{14}H_8\begin{cases}O\\O\end{cases}>$, sondern ein Doppelketon: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4$, ist [Th. Zincke[6]), R. Fittig][7]). Diese Anschauung, gegen welche widersprechende Thatsachen später nicht mehr gefunden worden sind, fand allgemeinen Anklang und wurde allen Betrachtungen über die Konstitution der Anthrachinonderivate zu Grunde gelegt.

Das Anthrachinon wurde von Laurent und später von Anderson durch Oxydation von Anthracen mit Salpetersäure erhalten. Diese Methode ist jedoch mit vielen Uebelständen verbunden, weil immer zugleich Nitroprodukte des Anthrachinons gebildet werden, welche die Reinigung sehr erschweren. Gräbe und Liebermann, und gleichzeitig Fritzsche[8]) fanden im Jahre 1868, dass die Darstellung des Anthrachinons aus Anthracen am besten durch Chromsäure in essigsaurer Lösung bewirkt werden kann. An Stelle von Chromsäure ist nach Gräbe und Liebermann auch Kaliumdichromat anwendbar. Diese Methode, welche, wie S. 209 angegeben wurde, das Anthracen so vollständig und glatt in Anthrachinon überführt, dass sie zur Werthbestimmung eines Rohanthracens dienen kann, eignet sich natürlich nur für Versuche im Kleinen. In der Technik wird Kaliumdichromat (resp. Natriumdichromat) und verdünnte Schwefelsäure angewendet. Dieses Verfahren ist heute wohl allgemein üblich, da

---

[1]) Ann. (1840) **34**, 287. — [2]) Ibid. (1862) **122**, 301. — [3]) Ibid. (1870) Suppl. **7**, 284. — [4]) Ber. (1872) **5**, 908. — [5]) Ann. (1871) **160**, 130. — [6]) Ber. (1873) **6**, 137. — [7]) Ibid. (1873) **6**, 168. — [8]) Berichte der Petersburger Akademie **13**, 531.

bei demselben das Anthracen und dessen Begleiter am vollständigsten oxydirt, aus ersterem keine Nebenprodukte gebildet werden, und der erhaltene Chromalaun wieder leicht auf Chromat verarbeitet werden kann.

Das Anthracen braucht zu seiner Verwandlung in Anthrachinon 3 Atome Sauerstoff:

$$C_{14}H_{10} + 3O = H_2O + C_{14}H_8O_2.$$

Da nun 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ (Mol.-Gew. 295) 3 Atome Sauerstoff abgiebt, so würden 100 Thle. Anthracen (Mol.-Gew. 178) 166 Thle. Kaliumdichromat erfordern. Diejenige Menge des letzteren, welche in der Technik nöthig ist, wird sich nach dem Gehalt des Rohanthracens an Anthracen richten. Im Allgemeinen werden 3 Thle. Kaliumdichromat auf 2 Thle. Rohanthracen ausreichen.

Die anderen Oxydationsmittel, welche man statt Kaliumdichromat und Schwefelsäure zur Ueberführung von Anthracen in Anthrachinon für eine Darstellung im Grossen vorschlug und patentirte, haben sich aus den schon oben angeführten Gründen nicht einbürgern können. An Stelle der Schwefelsäure sollte auch Salzsäure oder Salpetersäure anwendbar sein. Nach C. Rumpf[1]) (Bayer, Weskott und Siller) wird 1 Thl. Anthracen mit 4 bis 5 Thln. Braunstein erhitzt, wobei direkt Anthrachinon übergeht. Die Ausbeute ist jedoch nur sehr klein, selbst wenn man dem Braunstein etwas Schwefelsäure zusetzt. Heinzerling und G. Mc. Gowan[2]) erhitzten das zuerst durch Schwefelkohlenstoff gereinigte Anthracen mit einem Ueberschuss von Chlorkalk und Wasser mit oder ohne Zusatz von Salzsäure. Claus und Gaess[3]) behandelten Anthracen in alkoholischer Lösung mit Chlor oder Brom. A. Henniges[4]) stellte Versuche über die Einwirkung von Chlorkalk in Gegenwart von Metallchloriden oder von salpetersaurem Eisen auf Anthracen an und erhielt im ersteren Falle ein chlorhaltiges, im zweiten Falle ein nitrirtes Anthrachinon. Ein besseres Resultat (Ausbeute 110 Thle. Anthrachinon aus 100 Thln. Anthracen) wurde mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten, allein das Rohprodukt war schwer zu reinigen. Ueber die von Heinzemann[5]) patentirte Methode, die Oxydation des Anthracens mit Kaliumdichromat und Salzsäure, ist unten bei der Regeneration der Chromsäure gesprochen.

Von den früher erwähnten Anthracenderivaten, welche bei der Oxydation in Anthrachinon übergehen, seien hier Dibromanthracen, Dichloranthracen, Anthranol und Oxanthranol genannt. In allen diesen Verbindungen sind Wasserstoffatome der CH—CH-Gruppe des Anthracens durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt.

Bemerkenswerth sind noch folgende Bildungsweisen des Anthrachinons. Es entsteht nach Kekulé und Franchimont[6]) bei

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 206. — [2]) Ibid. (1877) **10**, 225. — [3]) Ibid. (1877) **10**, 925. — [4]) Dingl. pol. J. **121**, 351. — [5]) D. R.-P. Nr. 4570 v. 28. Juni 1878: Chem. Ind. (1879) **2**, 167. — [6]) Ber. (1872) **5**, 908.

der Destillation von benzoësaurem Kalk. Piccard[1]) erhielt es bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phtalylchlorid und Benzol bei 220°. Behr und van Dorp[2]) haben beobachtet, dass es beim Ueberleiten von Tolylphenylketon (aus Benzoësäure und Toluol) über erhitztes Bleioxyd und beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid erhalten werden kann. Die letztere Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[2]CO.C_6H_5\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}[1]CO\,[1]\\[2]CO\,[2]\end{cases}C_6H_4.$$

W. Panaotovits[3]) erhielt es durch Destillation von phtalsaurem Kalk.

Darstellung[4]). Die Oxydation des Anthracens mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kaliumdichromat in Eisessig ist nur bei Versuchen im Laboratorium anwendbar. Soll nach der ersteren Methode aus möglichst reinem Anthracen Anthrachinon dargestellt werden, so löst man den Kohlenwasserstoff in Eisessig auf und versetzt die Lösung allmälig mit einer wässerigen oder essigsauren Lösung von 2 Thln. Chromsäure am Rückflusskühler. Das Gemisch wird darauf zum Kochen erhitzt, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hat, dann wird der Eisessig zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Man filtrirt den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht ihn mit Wasser, Sodalösung und schliesslich mit heissem Wasser aus. Das erhaltene Anthrachinon wird schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

Im Grossen wird das Anthrachinon durch Oxydation des Anthracens mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das dabei angewendete Anthracen muss vorher durch Sublimation und Mahlen oder Durchsieben in einen Zustand feiner Vertheilung gebracht werden, damit es von dem Oxydationsmittel gut angegriffen wird. Man oxydirt gewöhnlich Rohanthracene von 60 Proc. Anthracengehalt, jedoch öfters auch solche, die bis 80 Proc. enthalten. Nach dem Gehalt des Rohmaterials an Anthracen und der Beschaffenheit der Begleiter desselben ist die Menge des anzuwendenden Kaliumdichromats verschieden. Da das Anthracen leichter, als die anderen Bestandtheile des Rohanthracens bei der Oxydation angegriffen wird, so muss man Sorge tragen, nicht zu viel von dem Oxydationsmittel anzuwenden, sondern nur gerade die zur Ueberführung in Anthrachinon nöthige Menge, damit nicht gleichzeitig die das Anthracen begleitenden Körper oxydirt und die späteren Reinigungen des Reaktionsproduktes durch Schwefelsäure und die Darstellung reiner Farbstoffe erschwert würden. Im Allgemeinen werden 1 bis 1½ Thle. Kaliumdichromat zur Oxydation hinreichen, es ist aber immer anzurathen, zunächst durch einen Versuch in kleinerem Maassstabe die nöthige Menge des Oxydationsmittels für jede Sorte Rohanthracen vorher festzustellen. Früher wandte man eine möglichst concentrirte Lösung von Kaliumdichromat an, erhielt dabei aber das rohe Anthra-

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1785. — [2]) Ibid. (1874) 7, 578; vergl. Liebermann, ibid. (1874) 7, 805. — [3]) Ber. (1884) 17, 312. — [4]) A. Kopp, Monit. scientif. (1878) [3] 8, 1159; Chem. Ind. (1878) 1, 407; Gräbe und Liebermann, Monit. scientif. (1879) [3] 9, 421; ausserdem Privatmittheilungen.

chinon sehr oft in schmierigen, zusammengeballten Massen, weil das im Rohanthracen vorhandene Phenanthren unter diesen Bedingungen leicht schmilzt und die Oxydationsprodukte einhüllt. Heute arbeitet man mit möglichst verdünnten Lösungen, wodurch das Anthrachinon in Gestalt eines zarten Pulvers gewonnen wird.

Im Anfange der Alizarinfabrikation machte die Reinigung des rohen Anthrachinons viele Schwierigkeiten. Das Rohprodukt enthält theils unveränderte Kohlenwasserstoffe, wie das wenig angreifbare Phenanthren, und Karbazole oder Akridin, theils deren Oxydationsprodukte, welche noch beträchtliche Mengen von Chrom (auch als Chromate, z. B. chromsaures Akridin) einschliessen. Man versuchte die Reinigung durch Umkrystallisiren des Rohchinons aus Benzol oder Ligroïn, durch Destillation oder Sublimation zu erzielen, ohne jedoch wesentliche Erfolge zu erreichen. Von Gessert wurde sodann die unten beschriebene Reinigungsmethode mittelst koncentrirter Schwefelsäure entdeckt und zuerst im Grossen mit Erfolg eingeführt. Diese Methode hat sich schnell Eingang verschafft. Sie beruht darauf, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 130° nicht angegriffen wird, während die es begleitenden Kohlenwasserstoffe und Chinone in Sulfosäuren verwandelt werden und das chromsaure Akridin in schwefelsaures Akridin und Chromsäure, resp. schwefelsaures Chrom übergeht. Wird die Lösung mit Wasser zusammengebracht, so gehen fast alle anderen Substanzen bis auf das Anthrachinon in Lösung und werden beim Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser oder Alkalien entfernt. Bei dieser Reinigungsmethode ist besonders darauf zu sehen, dass das Anthrachinon in krystallinischem Zustande und nicht als eine feine Emulsion erhalten wird, damit es gut filtrirt und ausgewaschen werden kann.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt in einen mit Blei [1]) ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen Holzbottich, welcher 3000 Liter fasst, 100 (bis 150) kg Kaliumdichromat und 1500 Liter Wasser und erhitzt das letztere durch einströmenden Dampf zum Kochen. Sodann werden in die heisse Lösung des Salzes 100 kg Anthracen langsam eingetragen und gut verrührt. Durch ein unten geschlossenes, am Boden mit feinen Löchern und oben mit einer trichterförmigen Erweiterung versehenes Bleirohr, welches bis in die Mitte der Flüssigkeit reicht, lässt man hierauf unter beständigem Umrühren eine verdünnte Schwefelsäure von 30° B. zufliessen, welche aus 140 kg (bis 210 kg, je nach der Menge des $K_2Cr_2O_7$) Schwefelsäure von 66° B. dargestellt ist. Die einzutragende Schwefelsäure befindet sich in einem verbleiten, höher als der Kochbottich stehenden Holzfass. Man lässt die Säure durch einen Bleiheber, der am unteren Ende ein mittelst Kautschukschlauch befestigtes, in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen enthält, in die trichterförmige Erweiterung des oben erwähnten Bleirohres strömen. Das Glasröhrchen wird so ausgezogen, dass der anfangs wegen der grösseren Druckhöhe raschere, dann langsamere Zufluss der Säure 9 bis 10 Stunden dauert.

Während des Einfliessens der Schwefelsäure darf man nicht Dampf einströmen lassen, da die in Folge der Reaktion entwickelte Wärme die Flüssig-

---

[1]) E. Schaal (Gewerbeblatt aus Württemberg 23, 137) empfiehlt für diesen und ähnliche Zwecke hölzerne Bottiche, welche man nach dem Trocknen mit einer Lösung von Paraffin in 6 Thln. Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff imprägnirt und ausserdem mit Leinölfirniss ausstreicht.

keit im Sieden erhält. Der Verbrauch des Kaliumdichromats[1]) kann durch Zusatz von Kalkmilch zu einer Probe des Gemisches festgestellt werden.

Ist die Säure ganz ausgelaufen, so kocht man noch kurze Zeit, lässt dann etwas erkalten und befreit das Rohchinon durch Filtriren oder Ausschleudern und Auswaschen von den Chromalaun enthaltenden Mutterlaugen. Letztere werden, wie unten angegeben, wieder auf Chromat verarbeitet. Der Rückstand wird getrocknet und bildet ein röthlich gelbes Pulver, welches ca. 115 bis 120 kg wiegt. Es wird zur weiteren Reinigung in 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure von 66° B., welche in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel auf 80° erhitzt ist, eingetragen und allmälig unter Umrühren so lange bis auf ca. 110° erwärmt, bis alles Anthrachinon in Lösung gegangen ist, und auf Zusatz von Wasser zu einer kleinen Probe ein rein weisser Niederschlag ausfällt. Hierauf wird der Inhalt des eisernen Kessels in Bleiwannen entleert und an einem feuchten Orte erkalten gelassen, wobei sich ein Theil des Anthrachinons krystallinisch ausscheidet. Man versetzt dann die Masse mit der zwanzigfachen Menge Wasser und erhitzt zum Kochen. Das Anthrachinon wird auf diese Weise in einer Form erhalten, welche das Filtriren durch eine Filterpresse sehr erleichtert. Die beim Filtriren ablaufende Schwefelsäure soll nur braun gefärbt und klar sein; ist sie dagegen schwarz und trübe, so folgt daraus, dass die vorangegangene Oxydation zu weit getrieben worden war. In diesem Falle ist auch das erhaltene Anthrachinon etwas schwärzlich gefärbt. Das auf diese Weise erhaltene Rohchinon bildet bei richtig geleitetem Verfahren ein schwach grau oder gelblich grün gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Trocknen ca. 60 kg wiegt. Es enthält gegen 90 Proc. Anthrachinon. Durch Kochen mit Sodalösung kann es noch weiter bis zu 93 bis 96 Proc. gereinigt werden. Man kann es schliesslich noch der Sublimation unterwerfen und erhält ein Anthrachinon von 98 Proc. Gewöhnlich werden aus 100 Thln. Anthracen von 60 Proc. 50 bis 55 Thle. Anthrachinon gewonnen.

Ein Verfahren und einen Apparat zum Reinigen von Anthrachinon liess sich Julius Brönner in Frankfurt a. M. patentiren. (D. R.-P. 21 681 vom 31. März 1882 ab.) Vergl. über denselben bei Alizarin.

Regneration der Chromsäure. Die bei der Oxydation des Anthracens mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltenen Chromlaugen werden nur ausnahmsweise auf Chromalaun verarbeitet und in den meisten Fällen wieder in Chromsäure umgewandelt. Zu diesem Zweck sind verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen, nämlich entweder die direkte Oxydation der Laugen oder das Ausfällen von Chromoxyd und Erhitzen des letzteren mit einer starken Base unter Luftzutritt.

---

[1]) Um den Gang der Oxydation verfolgen zu können, hat Nickels auch vorgeschlagen, das Reaktionsprodukt von Zeit zu Zeit mit Mikroskop und Polariskop zu prüfen. Zu diesem Zwecke kocht man eine kleine Probe des erhaltenen Anthrachinons mit Benzol aus und lässt einen Tropfen der Lösung auf einem Objektivglase verdunsten. Dabei verschwinden mit dem Fortgange des Processes immer mehr und mehr die Blättchen des Anthracens, und vermehren sich die Nadeln des Anthrachinons, bis letztere schliesslich das ganze Gesichtsfeld einnehmen. Unter dem Polariskop betrachtet, bildet das Anthracen prachtvolle, kobaltblaue Blättchen, während das Anthrachinon in schön gelben Nadeln erscheint, welche Regenbogenfarben zeigen.

Nach Versuchen von R. Wagner[1]) ist die Anwendung von Oxydationsmitteln wie Chlorkalk, Chlorsäure oder Kaliumpermanganat im Grossen zu theuer, und die weitere Verarbeitung wird durch die in Lösung bleibenden Chlorverbindungen erschwert. Hingegen führt ein Gemisch von Natronlauge und Ferricyankalium ziemlich glatt und nach kurzer Zeit das Chromoxyd in gelbes Chromat über. Ebenso glatt wird nach dem von Waage und H. Kämmerer benutzten Verfahren, durch Erwärmen mit Natronlauge und allmäligen Zusatz von Brom bis zum Verschwinden des Chromoxyds, letzteres in Chromsäure verwandelt. Bindschedler und Busch[2]) verdampfen die Laugen zur Trockne, pulvern den Rückstand, schmelzen ihn mit Kochsalz zusammen, ziehen die Schmelze mit Wasser aus und schmelzen den Rückstand mit Salpeter. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser aufgenommen und dient zu einer neuen Oxydation.

Gewöhnlich wird aus den Laugen mit Kalk zuerst die freie Schwefelsäure, dann nach dem Entfernen des schwefelsauren Kalks das Chromoxyd ausgefällt, das Gemenge von Kalk, Gyps und Chromoxyd abfiltrirt, getrocknet und in Oefen geröstet. Hierbei entsteht chromsaurer Kalk:

$$Cr_2O_3 + 2CaO + 3O = 2CrCaO_4,$$

welcher mit Potasche in Kaliumchromat und kohlensauren Kalk übergeht. Da bei der Anwendung von Kalk der entstehende Gyps bei der Weiterverarbeitung des Chromoxyds störend ist, so empfahl Filsinger[3]) als Fällungsmittel Magnesit. Z. B. werden die Chromlaugen in ausgebleiten Bottichen mit Dampf erhitzt und Magnesitmehl (145 bis 150 Thle. auf 500 Thle. Chromalaun) am besten unter Anwendung eines Körting'schen Rührgebläses portionenweise eingetragen. Man hebt die farblos gewordene Flüssigkeit ab, presst den Niederschlag in einer Filterpresse und wäscht ihn sorgfältig aus. Das Filtrat, welches auf 1 Aeq. schwefelsaures Kali 3 Aeq. Bittersalz enthält, giebt nach dem Einengen reichliche Anschüsse von Bittersalz und später von schwefelsaurer Kalimagnesia. Das aus der Filterpresse kommende, dickbreiige Chromoxydhydrat wird mit Kalkbrei (2 Aeq. CaO auf 1 Aeq. Cr_2O_3) innig gemischt, getrocknet und in nicht zu grossen Stücken im Flammofen der Oxydation unterworfen. So gefälltes Chromoxyd liess sich bei Versuchen im Kleinen bis zu 90 Proc., vorher geglühtes nur bis zu ungefähr 80 Proc. seines Gewichtes in Chromsäure überführen. Der erhaltene chromsaure Kalk wird entweder direkt verwendet oder auf chromsaures Alkali verarbeitet.

Der Vollständigkeit wegen sei auch hier noch das von Heinzemann[4]) patentirte Verfahren zur Regeneration von Chromsäuren aus Laugen angegeben, welche durch Oxydation von Anthracen mit Chromat und Salzsäure erhalten werden. Nach demselben oxydirt man das Anthracen zuerst mit doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure in üblicher Weise, ohne von letzterer einen grossen Ueberschuss anzuwenden, presst das erhaltene Rohchinon ab, bringt die Chromchlorid enthaltende Lauge in einen passenden Bottich, setzt auf 1 Aeq. angewendetes doppeltchromsaures Kali 3 Aeq. Manganhyperoxyd hinzu und erwärmt unter Umrühren. Es erfolgt die Bildung von Chromsäure nach der Gleichung:

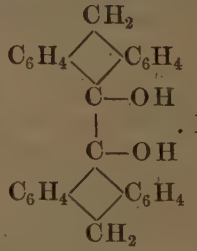
$$Cr_2Cl_6 + 3MnO_2 = 2CrO_3 + 3MnCl_2.$$

---

[1]) Dingl. pol. J. (1878) **227**, 368; Chem. Ind. (1878) **1**, 121. — [2]) Ibid. (1878) **1**, 409. — [3]) Ibid. (1878) **1**, 409. — [4]) D. R.-P. Nr. 4570 v. 28. Juni 1878. Das Patent ist erloschen. Chem. Ind. (1879) **2**, 167.

Da der künstliche Braunstein noch Manganoxydul und ausserdem Kalkhydrat enthält, so fällt ein Theil der Chromsäure an Mangan gebunden nieder. Niederschlag und Lösung werden direkt unter allmäligem Zusatz von Salzsäure zur Oxydation einer neuen Menge Anthracens verwendet. Nach der Reduktion der Chromsäure hat man nun in der von dem Anthrachinon abgepressten Lauge Chromchlorid und Manganchlorür. Die Lauge wird wieder mit der gleichen Menge Braunstein erwärmt und dann mit Kalkmilch neutralisirt, wodurch das chromsaure Mangan vollständig niederfällt. Dasselbe wird abgepresst und unter allmäligem Zusatz von Salzsäure zur Oxydation einer neuen Menge Anthracens benutzt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält, wenn man nur so viel Kalkmilch zusetzte, bis die Lösung farblos wurde und neutrale Reaktion annahm, alles Mangan, welches nicht von der gebildeten Chromsäure zur Bildung von chromsaurem Mangan gebunden wurde. Diese Lösung wird mit Kalkmilch nun vollständig ausgefällt, und das niedergefallene Manganoxydul nach dem Verfahren von Weldon durch Einblasen von Luft wieder in künstlichen Braunstein verwandelt. Während das Anthracen mit dem chromsauren Mangan oxydirt wird, erfolgt auch die Regeneration des Braunsteins, so dass der letztere gleich wieder zur Oxydation von Chromchlorid verwendet werden kann.

Eigenschaften. Das Anthrachinon ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol. Von kochendem Benzol oder Eisessig wird es besser aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in langen, gelben, bei 277° schmelzenden Nadeln. Es beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte in Nadeln zu sublimiren, bei höherer Temperatur (zwischen 360 und 440°) destillirt es unzersetzt über. Die Dampfdichte des Anthrachinons wurde 7,33 gefunden; die Berechnung verlangt 7,20. Durch Oxydationsmittel wird es nicht angegriffen. Jodwasserstoffsäure bei 150° oder glühender Zinkstaub verwandeln es in Anthracen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor erzeugen zuerst Anthranol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(OH)[1] \\ | \\ [2]CH \quad [2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, (Schmelzp. 163 bis 170°), dann Anthracendihydrür [1]). Zinkstaub und Ammoniak bilden nach Perger Dihydroanthranol; daneben entsteht nach K. E. Schulze Anthrapinakon:



. Erwärmt man Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub, so ent-

[1]) Liebermann und Topf, Ann. (1882) 212, 5.

steht eine rothe Lösung von Oxanthranol[1]): $C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\CO\end{cases}C_6H_4$, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure bei Gegenwart von Luft wieder Anthrachinon abgeschieden wird. (Sehr charakteristische, mit den kleinsten Mengen ausführbare Reaktion auf Anthrachinon.) Von gewöhnlicher, koncentrirter Schwefelsäure wird das Anthrachinon gelöst und kann damit, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf 130° erhitzt werden; bei höherer Temperatur (180 bis 200°) entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon bei niederer Temperatur eine Monosulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für das Alizarin bildet. Brom wirkt in der Kälte nicht ein, bei 160° verwandelt es das Anthrachinon in Dibromanthrachinon. Beim Schmelzen von Anthrachinon bei sehr hoher Temperatur mit Aetzkali entsteht Benzoësäure[2]).

Prüfung. Das Anthrachinon bildet gewöhnlich kein Handelsprodukt, da es von den Alizarinfabriken selbst dargestellt wird. Es kann nach der Lucke'schen Methode der Anthracenbestimmung auf seine Reinheit geprüft werden, ferner durch Schmelzpunkt und Erhitzen, wobei es vollkommen flüchtig sein muss.

Dichloranthrachinon[3]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{cases}C_6H_2\begin{cases}[4]Cl\\[3]Cl\end{cases}$,

entsteht bei der Oxydation von Tetrachloranthracen und bildet gelbe, bei 205° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Von heissem Benzol wird es etwas besser aufgenommen. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Alizarin über.

α-Bromanthrachinon[4]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{cases}C_6H_3[4]Br$,

wird bei der Oxydation von Tribromanthracen (S. 238) erhalten. Es ist wenig in Alkohol, reichlich in heissem Benzol löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Durch schmelzendes Kali wird es zuerst in Oxyanthrachinon, dann bei weiterer Einwirkung in Alizarin umgewandelt.

---

[1]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1871) **160**, 127; vergl. C. Liebermann, Ber. (1880) **13**, 1596; (1881) **14**, 452, 455, 462; Ann. (1882) **212**, 65. — [2]) Gräbe und Liebermann, ibid. (1871) **160**, 130; vergl. Wartha, Ber. (1870) **3**, 545. — [3]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 290; Hammerschlag, Ber. (1886) **19**, 1109. — [4]) Ann. (1870) Suppl. **7**, 290; (1871) **160**, 141; Ber. (1882) **15**, 2918.

β-Bromanthrachinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[3]Br$,

entsteht nach v. Pechmann durch Erhitzen von *o*-Brombenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure auf 180°. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Erythrooxyanthrachinon über.

α-Dibromanthrachinon[1]: $C_{14}H_6Br_2O_2$,

wird durch Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Brom und etwas Jod auf 160° erhalten und bildet bei 145° (nach Diehl bei 236,5°) schmelzende Krystalle, welche fast ohne Zersetzung sieden und in heissem Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich sind. Beim Schmelzen mit Kali geht es in Alizarin und Anthrapurpurin über; daneben bilden sich wahrscheinlich Spuren von Flavopurpurin. Wird das α-Dibromanthrachinon mit 1 Mol. Brom und Jod längere Zeit auf 250° erhitzt, so entsteht ein bei 186° schmelzendes Tribromanthrachinon, welches beim Erhitzen mit Aetznatron und wenig Wasser auf 200° in Purpurin übergeht, beim Schmelzen mit Aetzkali der Hauptsache nach Oxypurpurin liefert.

β-Dibromanthrachinon[2]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]Br\\[3]Br\end{matrix}\right.$,

entsteht durch Oxydation von Tetrabromanthracen.

Darstellung. Man erwärmt 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 2 Thln. Kaliumdichromat und 5 bis 6 Thln. farbloser Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, es entweicht Brom in grosser Menge, und die Flüssigkeit schäumt zuweilen sehr stark. Sowie die Entwickelung der Bromdämpfe aufgehört hat, ist die Einwirkung vollendet. Man verdünnt alsdann mit Wasser, sammelt die hellgelb gewordene Masse auf einem Filter, wäscht dieselbe aus, trocknet und krystallisirt sie aus Benzol um. Die Oxydation gelingt auch gut mit Eisessig und Chromsäure.

Das Dibromanthrachinon ist wenig in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 174 bis 175° schmelzenden Nadeln. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es bei 200° in Alizarin über.

Nitroanthrachinon[3]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[3]NO_2$, entsteht beim Behandeln von Anthrachinon in der Hitze mit 10 bis 12 Thln. starker Salpetersäure oder besser durch Auflösen von Dibromanthracen unter Abkühlung in rauchender Salpetersäure und Eingiessen in Wasser. Es ist wenig in Alkohol und Aether, leichter in Eis-

[1]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 288; Perkin, Ber. (1880) **13**, 1993; J. chem. soc. (1880) **1**, 554; Diehl, Ber. (1878) **11**, 181. — [2]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 288; Perkin, Ber. (1880) **13**, 1993. — [3]) Böttger und Petersen, Ann. (1873) **166**, 147; Claus und Hertel, Ber. (1881) **14**, 978.

essig und Benzol löslich und krystallisirt in gelben, bei 230° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung geht es in ein bei 256° schmelzendes Amidoanthrachinon[1]) über. Wird es mit Alkali geschmolzen, so entstehen reichliche Mengen von Alizarin.

α-Dinitroanthrachinon, Isodinitroanthrachinon[2]): $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, wird durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. einer Mischung gebildet, welche aus gleichen Raumtheilen koncentrirter Salpetersäure (von 1,5 specif. Gew.) und Schwefelsäure (66°) besteht. Es ist wenig in Alkohol, Aether und Benzol, besser in Chloroform löslich und wird daraus in kleinen, gelben Krystallen erhalten, die beim Erhitzen gegen 252° zusammenbacken und bei höherer Temperatur sublimiren. Bei der Reduktion geht es in α-Diamidoanthrachinon über, welches bei 236° schmilzt und in rothen Nadeln sublimirt.

β-Dinitroanthrachinon[3]): $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, wurde beim Kochen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus Steinkohlentheeröl in langen, gelben Nadeln oder Blättchen und liefert mit Anthracen, Reten und anderen Kohlenwasserstoffen gefärbte Verbindungen. Fritzsche[4]) bezeichnete den Körper aus letzterem Grunde als Reaktif.

Amidoanthrachinon (resp. Diamidoanthrachinon)

wird nach dem bereits erloschenen Patent von Przibram u. Co.[5]) in Wien durch Erhitzen von Nitroanthrachinon (resp. Dinitroanthrachinon) mit Ammoniak und Zinkstaub und nachheriges Behandeln mit Luft erhalten. Es entsteht auch durch Erhitzen mit 3 Thln. Salmiakgeist allein unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären. Durch Erhitzen der Nitro- oder Amidoanthrachinone mit 5 Thln. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid auf 100° entstehen rothe, violette oder blaue Farbstoffe, je nachdem man Zinn-, Thonerde- oder Chrombeize anwendet.

---

[1]) Vergl. Ann. (1882) **212**, 62. — [2]) Böttger und Petersen, ibid. (1871) **160**, 145; (1873) **166**, 154; Gräbe und Liebermann, Ber. (1870) **3**, 905. — [3]) Fritzsche, J. pr. Ch. (1869) **106**, 287; Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 288. — [4]) J. pr. Ch. (1867) **101**, 338. — [5]) D. R.-P. Nr. 6526 vom 16. Juli 1878; erloschen.

Anthrachinonsulfosäuren.

Caro, Gräbe und Liebermann[1]) und gleichzeitig W. H. Perkin[2]) erhielten im Jahre 1869 durch Einwirkung von gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure auf Anthrachinon bei höherer Temperatur Anthrachinonsulfosäuren, aus welchen durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien Alizarin entsteht. Gräbe und Liebermann[3]) gaben darauf an, dass bei jener Reaktion ein Gemenge von Anthrachinonmonosulfosäure und Anthrachinondisulfosäure gebildet wird, von denen je nach den Bedingungen mehr von der einen oder anderen auftritt. Erhitzt man 1 Thl. Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure auf 250 bis 260°, so entsteht überwiegend Monosulfosäure. Wendet man auf 1 Thl. Anthrachinon 4 bis 5 Thle. Schwefelsäure an und erhitzt man so lange auf 270 bis 280°, bis auf Zusatz von Wasser kein Anthrachinon mehr ausfällt, so wird Disulfosäure erzeugt. In beiden Fällen erstarrt nach vollendeter Einwirkung das Gemisch beim Erkalten, da die entstandenen Sulfosäuren in Schwefelsäure wenig löslich sind. Caro[4]) fand dann, dass die aus Anthrachinon und Schwefelsäure gebildete Disulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei isomeren Substanzen besteht, welche später als α-Disulfosäure und β-Disulfosäure unterschieden wurden.

Schon im Anfange der Darstellung des künstlichen Alizarins, im Jahre 1871, machte man die Beobachtung, dass das Alizarin selbst (Dioxyanthrachinon, Alizarin mit Blaustich) nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure erhalten werden kann, während das Gemenge der Anthrachinondisulfosäuren kein Alizarin, sondern zwei Purpurine (Trioxyanthrachinone, Alizarin mit Gelbstich) liefert. Da es nun wesentlich darauf ankam, die Anthrachinonmonosulfosäure auf rationelle Weise darzustellen, so begann man an Stelle der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure die Anhydrid enthaltende Nordhäuser Schwefelsäure anzuwenden und diese bei niederer Temperatur auf Anthrachinon einwirken zu lassen. Es gelang jedoch auch nach dieser Methode nicht, die Monosulfosäure direkt rein zu erhalten, sondern man war genöthigt, dieselbe aus dem Gemenge der Säuren abzuscheiden. Wurde das letztere mit Kalk neutralisirt, die Kalksalze in die Natriumsalze verwandelt und letztere eingedampft, so schieden sich zunächst weisse Krusten von anthrachinonmonosulfosaurem Natrium ab, welche beim Schmelzen mit Alkali ein Alizarin mit Blaustich lieferten. Man war jedoch immer noch gezwungen, das Anthrachinon

[1]) Engl. Pat. vom 25. Juni 1869; Ber. (1870) **3**, 359. — [2]) Engl. Pat. v. 26. Juni 1869. — [3]) Ann. (1871) **160**, 130. — [4]) Ber. (1876) **9**, 681.

mit der etwa 10 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure ziemlich hoch, bis gegen 270° zu erhitzen. Dabei entstanden jedoch Nebenprodukte, welche die Ausbeute an den Sulfosäuren beeinträchtigten. Unter Anderem bemerkte im Jahre 1873 J. J. Koch, dass unter diesen Umständen in den von den Sulfurirungskesseln abgehenden Röhren sich grössere Mengen von Phtalsäureanhydrid ansetzten, welche nur von einer tiefeingreifenden Zersetzung des Anthrachinons herrühren konnten. Da nun die Anwendung einer niederen Temperatur nicht zum Ziel führte, weil ein erheblicher Theil des Anthrachinons unverändert blieb, so stellte Koch zunächst Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon an. Er fand dabei, dass 2 Mol. Anhydrid 1 Mol. Anthrachinon bereits bei ca. 100° in die Disulfosäuren überführen, und dass dabei keine Phtalsäure auftritt. Disulfosäuren treten auch schon bei der Anwendung von 1 Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Anthrachinon auf, während die Anthrachinonmonosulfosäuren nur bei einem grossen Ueberschuss von Anthrachinon gebildet wird. Da die Arbeit mit Schwefelsäureanhydrid im Grossen aber auf Schwierigkeiten stiess, so suchte Koch seinen Zweck dadurch zu erreichen, dass er sich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in Nordhäuser Säure eine Schwefelsäure von ca. 40 Proc. Anhydridgehalt bereitete und dabei im Auge behielt, nur das in dieser Säure vorhandene Anhydrid (SO_3) zur Sulfurirung des Anthrachinons zu verwenden. In der That gelang es ihm, auf diese Weise das Problem zu lösen.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann man nun leicht nach Belieben entweder hauptsächlich Anthrachinonmonosulfosäure oder Anthrachinondisulfosäuren hervorbringen. Erhitzt man 1 Thl. 95procentiges Anthrachinon mit 1 Thl. 45procentigem Oleum so lange auf ca. 160 bis 170°, dass noch 20 bis 25 Proc. Anthrachinon unverändert bleiben, so sind 50 Proc. des verbrauchten Anthrachinons in Monosulfosäure, 25 Proc. in das Gemenge der Disulfosäuren übergegangen. Wendet man hingegen 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure an und erwärmt so lange, bis alles Anthrachinon verwandelt wird, so haben sich nur die Disulfosäuren gebildet.

Ausser rauchender Schwefelsäure sind zur Darstellung der Sulfosäuren Gemenge von Schwefelsäure und pyroschwefelsaurem Natrium von Girard (1876) und später auch von den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning[1]) empfohlen worden. Kalle und Co.[2]) haben die Anwendung einer Mischung von Schwefelsäure und Metaphosphorsäure vorgeschlagen.

---

[1]) D. R.-P. A. Nr. 46397, eingereicht am 7. December 1880, ausgelegt am 3. November 1881; das Patent wurde versagt. — [2]) D. R.-P. Nr. 19721 vom 30. Oktober 1881 ab.

Abweichend ist von den genannten Methoden das von Perkin im Grossen durchgeführte Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren. Nach demselben wird Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Hierbei werden zuerst Dichloranthracendisulfosäuren, dann bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure Anthrachinondisulfosäuren gebildet. Es wird dabei also keine Anthrachinonmonosulfosäure und demnach bei der später erfolgenden Schmelze mit Alkali unter normalen Verhältnissen kein Alizarin erhalten.

Gräbe, Liebermann und Caro haben ausserdem noch ein Verfahren angegeben, nach welchem Anthrachinonsulfosäuren entstehen. Zu diesem Behuf wird Anthracen in Sulfosäuren verwandelt, welche letzteren mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Die Methode ist in der Technik jedoch nie zur Ausführung gekommen, weil zu derselben ein vollständig reines Anthracen angewendet werden müsste, da die Begleiter des Anthracens auch Sulfosäuren liefern und letztere keine oder unbrauchbare Farbstoffe geben. Ausserdem entstehen nach dieser Methode nicht den beiden Purpurinen entsprechende (α- und β-) Sulfosäuren, sondern die als χ- und ϱ-Sulfosäuren bezeichneten Substanzen.

Anthrachinonmonosulfosäure[1]):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]SO_3H,$$

wird bei Einwirkung von gewöhnlicher, koncentrirter oder besser von starker, rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon erhalten.

Darstellung. 100 kg Anthrachinon und 100 kg vorher geschmolzene, 45 bis 50 Proc. Anhydrid enthaltende Säure werden in einen gusseisernen, emaillirten Kessel gebracht und unter Umrühren eine Stunde im Oelbade oder durch Gas allmälig auf 160° erhitzt. Man lässt dann das Reaktionsprodukt in kochendes Wasser langsam einfliessen, kocht noch einige Zeit und filtrirt das unveränderte Anthrachinon (20 bis 25 Proc.) mit einer Filterpresse ab. Dasselbe wird ausgewaschen und getrocknet und dient zu einer neuen Operation. Das Filtrat wird darauf mit Natronlauge neutralisirt und erkalten gelassen, wobei sich die grösste Menge des anthrachinonmonosulfosauren Natriums in Form weisser, silberglänzender Blättchen (Silbersalz) abscheidet. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindampfen noch mehr erhalten werden. Durch Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein dargestellt. Bei weiterer Koncentration der Mutterlauge bis auf 30° B. scheidet sich der grösste Theil des Glaubersalzes ab. Wird das Filtrat davon zur Trockne abgedampft, so erhält man neben Glaubersalz die Natriumsalze der Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Schmelzen mit Alkali in Alizarin mit Gelbstich umgewandelt werden.

[1]) Ann. (1871) **160**, 132; Ber. (1879) **12**, 189, 589; Chem. Ind. (1878) **1**, 408; Monit. scientif. (1878) [3] **8**, 1159; (1879) [3] **9**, 422; Wurtz, *Dictionnaire de chimie* Suppl. 99.

Die freie Säure wird aus ihren Blei- oder Barytsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Sie scheidet sich bei genügender Koncentration der Lösung in feinen, gelben Blättchen ab. In Wasser ist sie leicht löslich und wird auch leicht von Alkohol, jedoch nicht von Aether aufgenommen. Aus der koncentrirten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure ausgefällt. Beim Schmelzen mit Aetznatron oder Aetzkali geht sie zuerst in *m*-Oxyanthrachinon und dann in Alizarin über. Wird die Anthrachinonmonosulfosäure mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein Amidoanthrachinon [1]) (Schmelzp. 302°), welches bei der Reduktion Amidoanthracen [2]) liefert.

Die Salze der Anthrachinonmonosulfosäure sind in Wasser ziemlich schwierig löslich. Das Natriumsalz: $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, silberglänzenden Blättchen (Silbersalz). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,59 Thle., bei 100° 18,88 Thle. des Salzes. Das Calciumsalz: $(C_{14}H_7.SO_3.O_2)_2Ca + 2H_2O$, und das Baryumsalz: $(C_{14}H_7.SO_3.O_2)_2Ba + H_2O$, sind in Wasser sehr wenig löslich. Ebenso verhält sich das Bleisalz, welches mit 1 Mol. H_2O krystallisirt.

Anthrachinondisulfosäuren [3]): $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$.

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf eine höhere Temperatur entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Darstellung und Krystallisation ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Von diesen scheidet sich das Salz der α-Säure zuerst aus, während das leicht lösliche Salz der β-Säure in den Mutterlaugen bleibt. Die α-Anthrachinondisulfosäure wird vorwiegend erhalten, wenn man bei dem Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure eine hohe Temperatur anwendet, bei niederer Temperatur bildet sich besonders β-Anthrachinondisulfosäure. Die beiden Verbindungen werden auch gewonnen, wenn man Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Im Grossen werden beide Methoden (s. u.) ausgeführt.

Zwei andere Anthrachinondisulfosäuren entstehen bei der Oxydation der beiden Anthracendisulfosäuren mit Salpetersäure und zwar geht die α-Anthracendisulfosäure, welche Chrysazin liefert, in

---

[1]) v. Perger, Ber. (1879) **12**, 1566. — [2]) Römer, ibid. (1882) **15**, 224; Liebermann und Bollert, ibid. (1882) **15**, 229; Ann. (1882) **212**, 56. — [3]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1871) **160**, 134; Auerbach, Das Anthracen S. 92; Perkin, Ann. (1871) **158**, 323; Liebermann und Dehnst, Ber. (1879) **12**, 1288; E. Schunck und Römer, ibid. (1876) **9**, 678.

χ-Anthrachinondisulfosäure über. Die isomere, Anthrarufin bildende β-Säure wird in ϱ-Anthrachinondisulfosäure verwandelt.

Darstellung von α- und β-Anthrachinondisulfosäuren. 1. Aus Anthrachinon. a. Mit Schwefelsäure. Man erhitzt in ganz derselben Weise, wie es bei der Darstellung der Monosulfosäure des Anthrachinons angegeben ist, 100 kg Anthrachinon mit 200 bis 300 kg rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° so lange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser löst und kein Anthrachinon mehr absetzt. Dann wird noch eine Stunde weiter erhitzt, um alle Monosulfosäure in Disulfosäure umzuwandeln, das Produkt in Wasser gegossen, mit Aetznatron neutralisirt und die Lösung abgedampft. b. Mit Schwefelsäure und Natriumpyrosulfat. 10 kg Anthrachinon werden mit 12 kg Natriumdisulfat und 40 kg englischer Schwefelsäure von 66° B. unter Druck 5 bis 6 Stunden auf 260 bis 270° erhitzt. Beim Auflösen und Filtriren bleibt das Natronsalz der Sulfosäure zurück [Girard [1])].

2. Aus Dichloranthracen [2]). Man erhitzt 175 kg Schwefelsäure auf 140 bis 160° und trägt allmälig 35 kg Dichloranthracen ein. Dabei tritt starkes Aufbrausen ein, und Salzsäure und schweflige Säure entweichen. Sobald alles Dichloranthracen eingetragen ist, steigert man die Temperatur bis auf 260° und erhält sie so lange, bis eine mit Glasstab herausgenommene Probe sich in Wasser klar und ohne Fluorescenz löst. Hierauf wird das Feuer entfernt, und lässt man das Reaktionsprodukt bis zum nächsten Morgen abkühlen. Bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht gleichzeitig etwas Anthrachinon und daraus Anthrachinonmonosulfosäure. Rauchende Schwefelsäure erzeugt nur die Disulfosäuren. Das erhaltene braune, der Melasse ähnliche Produkt wird sodann in grossen, hölzernen Trögen mit Wasser verdünnt, durch Dampf zum Kochen erhitzt und mit Kalkbrei unter Umrühren versetzt, bis die Lösung neutral reagirt. Ist letzteres der Fall, so lässt man die Lösung und den Niederschlag von Gyps in eine Reihe unter dem Lösungstroge stehender Filter fliessen. Diese Filter sind flache, viereckige Kästen von Holz, deren Boden gitterartig von Ziegelsteinen bedeckt ist, über welchen sich zunächst eine drei Zoll hohe Schicht kleiner Kieselsteine, dann eine drei Zoll hohe Schicht ausgewaschenen Sandes und schliesslich ein mit Holzrahmen festgehaltenes, grobes Segeltuch befindet. Die von der Ziegelsteinschicht gebildeten Kanäle stehen durch Röhren im Boden der Filterkästen mit zwei grossen, tiefer und seitlich liegenden Cylindern von Eisenblech in Verbindung. Letztere können durch eine Luftpumpe luftleer gemacht werden, wodurch das Filtriren der Kalksalze sehr beschleunigt wird. Man arbeitet nun so, dass der eine Cylinder die koncentrirteren Laugen, der andere die Waschwässer aufnimmt. Zum vollständigen Ausziehen der Kalksalze der Sulfosäuren ist erforderlich, den beim ersten Filtriren bleibenden Rückstand vom Filter zu nehmen, nochmals auszukochen und zu filtriren. Schliesslich wird das Filtrat mit direktem Feuer oder durch Dampf so weit koncentrirt, dass die Lösung 15 Proc. Kalksalze enthält und mit der genügenden Menge krystallisirter Soda versetzt. Der kohlensaure Kalk scheidet sich rasch ab, man hebt die Lösung mit einem Heber ab und dampft sie so weit ein, bis sie 30 Proc.

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1876, 948. — [2]) J. of the society of arts. (1879) 27, 589.

Natronsalz enthält. Das so erhaltene Produkt wird direkt auf Alizarin für Gelbstich verarbeitet. Es enthält wesentlich die dem Anthrapurpurin entsprechende β-Anthrachinondisulfosäure, ausserdem geringere Mengen von α-Säure, deren Salz sich mit etwas β-Salz nach einiger Zeit aus der Lauge abscheidet. Auch geringe Mengen von Monosulfosalz finden sich darin, welche jedoch in den Mutterlaugen gelöst bleiben. b. Die Ueberführung des Dichloranthracens in Anthrachinondisulfosäuren kann nach Perkin auch derart geschehen, dass man ersteres zunächst mit 4 bis 5 Thln. koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt und so in Dichloranthracendisulfosäuren umwandelt. Letztere werden dann in 3 bis 4 Thln. Wasser gelöst und so lange mit überschüssigem Braunstein gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr fluorescirt. Dann wird Kalkmilch zugegeben und das Reaktionsprodukt wie nach a. weiter verarbeitet.

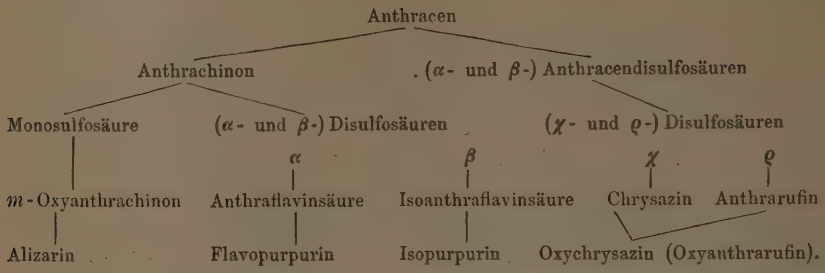
Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze.

Von den freien Säuren sind die α- und β-Verbindung bekannt. Beide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Die α-Säure bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, die isomere β-Säure krystallisirt in schönen, goldgelben Blättchen. Die Salze beider Säuren haben die Eigenschaft, 1 Mol. Krystallwasser hartnäckig zurückzuhalten und dasselbe erst beim Erhitzen auf ca. 150° zu verlieren. Die Salze der α-Säuren sind schwer in Wasser löslich und krystallisiren schlecht. Dagegen sind die entsprechenden Verbindungen der β-Säure leicht löslich und zeichnen sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus. Von der χ- und ϱ-Säure sind nur die Natriumverbindungen bekannt. Der Krystallwassergehalt der bis jetzt untersuchten Salze ergiebt sich aus folgender Tabelle:

	α	β	χ	ϱ
Natriumsalz	7 Mol.	4 Mol.	4 Mol.	5 Mol.
Baryumsalz	1 „	2 „	—	—
Bleisalz	1 „	1 „	—	—

Beim Schmelzen mit Alkali verhalten sich die vier Anthrachinondisulfosäuren ganz analog der Anthrachinonmonosulfosäure. Ebenso wie die letztere zuerst in Oxyanthrachinon und dann unter Aufnahme von Sauerstoff in ein Dioxyanthrachinon (Alizarin) übergeht, liefert jede der vier Disulfosäuren zunächst ein Dioxyanthrachinon, aus welchem dann durch Aufnahme von Sauerstoff ein Trioxyanthrachinon gebildet wird.

Der Zusammenhang der genannten Substanzen ergiebt sich aus folgender Uebersicht:



Beim Verschmelzen der χ- und ϱ-Disulfosäure mit Aetzkali während längerer Zeit bei einem unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrade bilden sich Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure [1]). Hieraus ergiebt sich die Konstitution des Anthrarufins und demgemäss auch die der ϱ-Disulfosäure.

Methylanthrachinon [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]CH_3$.

Das Methylanthrachinon entsteht nach O. Fischer bei der Oxydation von Methylanthracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure. Es kann auch durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhalten werden; im letzteren Falle bildet sich daneben aber stets Anthrachinon und Anthrachinonkarbonsäure.

Es ist ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 163° (nach Wachendorff und Zincke bei 177 bis 179°) schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure geht es in Anthrachinonkarbonsäure über. Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt es die Anthrachinonreaktion. Wird es in Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt, so entsteht ein Bromprodukt, aus welchem beim Schmelzen mit Kali das dem Alizarin sehr ähnliche Methylalizarin gebildet wird.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 1290. — [2]) Ibid. (1875) **8**, 675; (1882) **15**, 1820; (1883) **16**, 695, 2609.

14. Chinone.

Die Chinone bilden eine eigenthümliche, bisher nur bei den aromatischen Substanzen beobachtete Körperklasse. Man nimmt gewöhnlich an, dass sie zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome enthalten, von denen jedes mit einem Kohlenstoffatom desselben Benzolkerns vereinigt ist. Diese Kohlenstoffatome stehen bei den meisten Chinonen in der Parastellung. Es giebt jedoch auch Chinone, welche die Kohlenstoffatome in Orthostellung besitzen. Einige Chemiker halten die Chinone für Doppelketone.

Geschichtliches. Der erste Repräsentant dieser Körperklasse, das Benzochinon oder gewöhnliche Chinon, wurde 1838 von Woskresensky[1]) bei der Destillation von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten und als Chinoyl bezeichnet. Der Name Chinon rührt von Berzelius her und wurde von Wöhler[2]) auf die Abkömmlinge des Benzochinons, die gechlorten Chinone, Hydrochinon und Chinhydron übertragen, welche Substanzen Wöhler als der „Chinonreihe" zugehörig betrachtete. Später erfolgte die Entdeckung des Thymochinons und einer Reihe von chlorhaltigen Chinonen, welche v. Gorup-Besanez aus Buchenholztheer darstellte. Als Klassenname wurde die Bezeichnung Chinon dann von Gräbe[3]) bei seinen Untersuchungen über die Chinongruppe und über Naphtalin, von Gräbe und Liebermann in ihrer Arbeit über Anthracen gebraucht. Die dem Benzochinon analogen Naphtalinderivate wurden als Naphtochinone, die aus Anthracen erhaltenen Verbindungen als Anthrachinone bezeichnet. Später gesellten sich diesen noch Chrysochinon aus Chrysen, Pyrenchinon aus Pyren, Phenanthrenchinon aus Phenanthren u. a. bei.

In Betreff der Konstitution der Chinone lieferte Gräbe zunächst den Beweis, dass die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen nur zweiwerthig sind, indem es ihm gelang, mit Hülfe von Fünffachchlorphosphor diese beiden Atome durch zwei Chloratome zu ersetzen. Da die Chinone sich leicht zu Hydrochinonen reduciren lassen und letztere durch Oxydationsmittel leicht wieder in Chinone übergehen, so nahm Gräbe an, dass in den Chinonen zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome vorhanden sind, die in dem Benzolkern die Orthostellung einnehmen. Petersen[4]) sprach sich jedoch später bei dem Benzochinon für die Parastellung der Sauerstoffatome aus. Dieses wurde durch Soutworth[5]) sehr wahrscheinlich dadurch gemacht, dass von den drei Kresolen das Parakresol keine gechlorten Chinone liefert. Die direkten Beweise für die Parastellung der beiden Sauerstoffatome im gewöhnlichen Chinon lieferten 1874 G. Schultz[6]), indem er nachwies, dass das Benzidin, welches bei der Oxydation in Benzochinon übergeht, eine Diparaverbindung ist, und H. Salkowsky[7]), welcher zeigte, dass man Paranitrophenol in Hydrochinon überführen kann; ferner erhielt Körner Hydrochinon durch Schmelzen von Parajodphenol mit Kalihydrat und bewies,

---

[1]) Ann. (1838) **27**, 268. — [2]) Ibid. (1843) **45**, 354; (1844) **51**, 145. — [3]) Ibid. (1868) **146**, 1. — [4]) Ber. (1873) **6**, 374. — [5]) Ann. (1873) **168**, 267. — [6]) Ber. (1874) **7**, 54. — [7]) Ber. (1874) **7**, 1008.

dass dasjenige Amidophenol und dasjenige Diamidobenzol, welche bei der Oxydation Chinon liefern, Paraderivate sind. Von den oben erwähnten Körpern werden heute nicht mehr alle zu den Chinonen gerechnet, sondern, wie z. B. Anthrachinon, als Doppelketone aufgefasst.

Bildungsweise der Chinone.

a. Aus Kohlenwasserstoffen.

Einige Kohlenwasserstoffe können direkt durch Oxydation in Chinone übergeführt werden. Naphtalin z. B. liefert Naphtochinon. Ziemlich leicht gelingt es, Kohlenwasserstoffe mit gleichzeitig oxydirenden und chlorirenden Mitteln in gechlorte Chinone überzuführen. So entsteht nach Carius[1]) aus Benzol: Dichlorchinon.

Carstanjen[2]) erhielt mit Chromoxychlorid aus Toluol: Trichlorchinon, aus Naphtalin: Dichlornaphtochinon.

b. Aus Phenolen.

Leichter, als die Kohlenwasserstoffe, gehen die Phenole oder deren Sulfosäuren mit Oxydationsmitteln in Chinone, mit gleichzeitig oxydirend und chlorirend wirkenden Substanzen in gechlorte Chinone über.

Aus Phenol entsteht in Eisessig mit Chromsäure nach Wichelhaus Chinon, resp. Phenochinon, Thymol geht in Thymochinon über.

Lässt man chlorsaures Kalium und Salzsäure auf Phenol, Orthokresol, Meta-kresol oder α-Naphtol und deren Sulfosäuren einwirken, so entstehen Trichlorchinon, Tetrachlorchinon, Trichlortoluchinon, Dichlornaphtochinon etc.

Von den Dioxyphenolen des Benzols geht nur das Hydrochinon in Chinon über.

c. Aus Amidoverbindungen.

Primäre Amine, zu deren Amidogruppen sich Wasserstoff, Hydroxyl, die Sulfogruppe oder eine zweite Amidogruppe in der Parastellung befinden, gehen bei der Oxydation in saurer Lösung in Chinone über. So wurde Benzochinon bei der Oxydation von Anilin, *p*-Amidophenol, Sulfanilsäure und *p*-Phenylendiamin, Toluchinon aus *p*-Diamidotoluol erhalten.

---

[1]) Ann. (1867) **143**, 315. — [2]) J. pr. Ch. (1869) **107**, 331; **110**, 51.

α-Naphtochinon[1]) entsteht in analoger Weise aus Amido-α-naphtol und β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol.

Amine, welche eine Methylgruppe in Parastellung zu der Amidogruppe enthalten, werden ebenfalls, wenn auch schwerer, unter Elimination der Methylgruppe zu Chinonen oxydirt[2]).

Verhalten der Chinone.

Die Chinone des Benzols und dessen Homologen sind ziemlich starke Oxydationsmittel, welche schweflige Säure leicht zu Schwefelsäure oxydiren, Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod zersetzen und dabei selbst in Hydrochinone verwandelt werden:

$$\underset{\text{(Benzochinon)}}{C_6H_4O_2} + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4(OH)_2},$$

$$\underset{\text{(Benzochinon)}}{C_6H_4O_2} + 2JH = J_2 + \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4(OH)_2}.$$

Lässt man Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf diese Chinone einwirken, so werden diese beiden Halogenwasserstoffsäuren ebenfalls unter Hydrochinonbildung zu Brom resp. Chlor oxydirt, und die freiwerdenden Halogene treten in die Hydrochinone substituirend ein:

$$\underset{\text{(Benzochinon)}}{C_6H_4O_2} + 2HBr = \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4(OH)_2} + Br_2 = HBr + \underset{\text{(Monobromhydrochinon)}}{C_6H_3Br(OH)_2},$$

$$\underset{\text{(Benzochinon)}}{C_6H_4O_2} + 2HCl = \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4(OH)_2} + Cl_2 = HCl + \underset{\text{(Monochlorhydrochinon)}}{C_6H_3Cl(OH)_2}.$$

Da nun diese gechlorten oder gebromten Hydrochinone leicht mit Oxydationsmitteln in gechlorte oder gebromte Chinone übergehen, und letztere wieder bei weiterer Behandlung mit den Halogenwasserstoffsäuren in Hydrochinone von höherem Chlor- resp. Bromgehalt verwandelt werden können, so kann man mit Hülfe dieser Reaktion nach und nach z. B. von dem Chinon zu dem Chloranil (Tetrachlorchinon) oder Bromanil (Tetrabromchinon) oder Trichlorbromchinon etc. gelangen. Aber auch die vollständig gechlorten oder gebromten Chinone wirken noch auf Salzsäure und Bromwasserstoffsäure ein und oxydiren dieselben zu Chlor und Brom, während sie selbst in Tetrachlorhydrochinon resp. Tetrabromhydrochinon verwandelt werden [S. Levy und G. Schultz[3])].

Dieselben Chinone wirken auch auf Hydrazine oxydirend und verwandeln dieselben in Kohlenwasserstoffe[4]). Ferner oxydiren sie

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1315, 1795. — [2]) Ber. (1885) **18**, 1150. — [3]) Ber. (1880) **13**, 1427. — [4]) Ber. (1885) **18**, 786 Anm.

Leukobasen oder Dimethylanilin und ähnliche Basen zu Farbstoffen [1]). Letztere Reaktion wurde patentirt [2]).

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Chinone und deren Substitutionsprodukte gegen Ammoniak und primäre Amine [3]), indem dadurch schwer lösliche, mehr oder weniger dunkel gefärbte Verbindungen entstehen, welche sich in koncentrirter Schwefelsäure mit schön rother, violetter oder blauer Farbe lösen.

Phenole erzeugen mit Chinonen gefärbte Verbindungen, deren Konstitution nicht mit genügender Sicherheit festgestellt worden ist. Chinon z. B. geht mit Phenol in das sogenannte Phenochinon über. Aus Hydrochinon und Chinon wird Chinhydron gebildet.

Nicht ganz analog den Chinonen der Benzolreihe verhalten sich die Naphtochinone. Dieselben werden zwar auch durch Reduktionsmittel in die entsprechenden Hydroverbindungen verwandelt, aber ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff und Bromwasserstoffsäure sowie gegen Hydrazine unterscheidet sich erheblich von dem der Benzochinone. Phenylhydrazin [4]) reagirt auch auf α-Naphtochinon in etwas anderer Weise als auf β-Naphtochinon. Aus dem ersteren entsteht Benzol-azo-α-naphtol, aus dem letzteren wird β-Naphtochinonhydrazid gebildet.

Chinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\[4]O\end{matrix}\right>$.

Das Chinon wurde 1838 von Woskresensky [5]) durch Destillation der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure zuerst dargestellt und Chinoyl genannt. Wöhler schlug für den Körper die Bezeichnung Chinon vor. Das Chinon entsteht bei der Oxydation von Hydrochinon und vieler Substanzen, welche Hydrochinon liefern. Es kann ferner durch Oxydation von Anilin und von vielen Anilin- und Phenolderivaten erhalten werden, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure etc.

Darstellung. 1 Thl. Anilin wird in 30 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure gelöst und das sorgfältig abgekühlte Gemisch nach und nach mit $3\frac{1}{2}$ Thln. fein gepulvertem Kaliumdichromat unter gutem Umschütteln

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 1952. — [2]) Ber. (1880) **13**, 212, 2100. — [3]) Ber. (1877) **10**, 1791; (1879) **12**, 1641; (1881) **14**, 92, 1233, 1314, 1493, 1664, 1899; (1882) **15**, 279, 481, 687, 1810, 1969; (1883) **16**, 895, 898, 1555, 1563; (1884) **17**, 713, 906, 1133, 1809; (1885) **18**, 785; Ann. (1881) **210**, 164; (1885) **228**, 322. — [4]) Ber. (1884) **17**, 3026. — [5]) Ann. (1838) **27**, 268; J. pr. Ch. (1839) **18**, 419; Laurent, J. pr. Ch. (1849) **47**, 153; Wöhler, Ann. (1843) **45**, 354; (1850) **51**, 145; (1848) **65**, 349; Stenhouse, ibid. (1854) **89**, 247; A. W. Hofmann; Jahresb. 1863, 415, 422; Gräbe, Ann. (1868) **146**, 1.

versetzt. Man lässt dann einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; hierauf wird das Chinon durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute beträgt 40 bis 50 Proc. von dem angewandten Anilin [Nietzki[1]]. A. Seyda[2]) empfahl 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser zu lösen und die erkaltete Flüssigkeit allmälig mit einer Lösung von $3\frac{1}{2}$ Thln. Kaliumdichromat in 20 Thln. Wasser zu versetzen. Man lässt hierauf zwölf Stunden stehen und extrahirt dann zweimal das Chinon mit Aether. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. von dem Anilin.

Das Chinon ist ziemlich in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen gelben, bei 116° schmelzenden Prismen. Es sublimirt leicht und kann auch leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Seine Dämpfe besitzen einen eigenthümlich erstickenden Geruch. Die wässerige Lösung färbt die Haut braun, wohl unter Bildung von Chinonamid. Von Salpetersäure wird das Chinon rasch in Pikrinsäure und Oxalsäure umgewandelt. Chlor und Brom führen es in Substitutionsprodukte über. Schweflige Säure oder Zinnchlorür erzeugen Hydrochinon. Lässt man wässerige Salzsäure auf Chinon einwirken, so entstehen Hydrochinon und Chlorderivate desselben; leitet man hingegen trockenes Salzsäuregas in eine Lösung von Chinon in Chloroform, so entsteht reines bei 98° schmelzendes Monochlorhydrochinon (S. Levy und G. Schultz). Mit primären Aminen liefert das Chinon gut krystallisirende, schwer lösliche Verbindungen, die in koncentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe löslich sind. Das Chinon vereinigt sich mit Phenolen zu gefärbten Verbindungen[3]). Mit Phenol geht es in Phenochinon: $C_{18}H_{16}O_4$, über, welches auch durch Oxydation des Phenols mit Chromsäure erhalten wird. Hydrochinon erzeugt mit Chinon das von Wöhler zuerst dargestellte Chinhydron, welchem nach Wichelhaus[4]) die Formel: $C_6H_4\begin{cases}O.O.C_6H_4.OH\\O.O.C_6H_4.OH\end{cases}$, nach Liebermann[5]) und Nietzki[6]) die schon von Wöhler aufgestellte Formel: $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4\begin{cases}OH & OH\\ & |\\O.O.C_6H_4\end{cases}$, zukommt. Pyrogallussäure giebt eine analoge Verbindung.

Monochlorchinon: $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}[1]O\\[4]O\end{matrix}\right>$, wird bei der Oxydation von Monochlorhydrochinon (s. o.) mit Chromsäure dargestellt. Es bildet dicke gelbe, rhombische Prismen, die bei 57° schmelzen. Beim Kochen mit Salz-

[1]) Ber. (1877) **10**, 1934; (1878) **11**, 1102; Ann. (1882) **215**, 127. — [2]) Ber. (1883) **16**, 687. — [3]) Ber. (1872) **5**, 248, 846. — [4]) Ber. (1872) **5**, 849; (1877) **10**, 2005. — [5]) Ibid. (1877) **10**, 1614, 2000. — [6]) Ibid. (1877) **10**, 2003.

säure wird es in ein Gemenge von α-Dichlorhydrochinon (Schmelzp. 164°) und Trichlorhydrochinon übergeführt [S. Levy und G. Schultz[1])].

α-Dichlorchinon: $C_6H_2\begin{cases}[1]O\\[4]O\\[2]Cl\\[5]Cl\end{cases}>$, entsteht bei der Oxydation von α-Dichlorhydrochinon und des Amido-*p*-dichlorbenzols: $C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\[2]Cl\\[5]Cl\end{cases}$, mit Chromsäure, ausserdem bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon. Es bildet gelbe, bei 154° schmelzende Krystalle, welche beim Kochen mit Salzsäure in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon verwandelt werden.

β-Dichlorchinon: $C_6H_2\begin{cases}[1]O\\[4]O\\[3]Cl\\[5]Cl\end{cases}>$, bildet sich beim Auflösen von Trichlorphenol in rauchender Salpetersäure. Es schmilzt bei 120° [Faust[2])]. Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln geht es in β-Dichlorhydrochinon (Schmelzp. 158°) über. Kochende Salzsäure verwandelt es in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon.

Trichlorchinon: $C_6HCl_3\begin{cases}[1]O\\[4]O\end{cases}>$.

Das Trichlorchinon entsteht bei der Oxydation des Trichlorhydrochinons und bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon. Ausserdem kann es beim Behandeln vieler aromatischer Substanzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure neben Tetrachlorchinon erhalten werden, z. B. von Phenol, Phenolsulfosäure, Chlorphenolen etc. Ueber seine Darstellung siehe bei Tetrachlorchinon. Das Trichlorchinon ist kaum in Wasser, reichlich in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in grossen, gelben, bei 166° schmelzenden Blättern. Reduktionsmittel (schweflige Säure, Zinnchlorür) verwandeln es in das bei 134° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Trichlorhydrochinon. Beim Kochen mit Salzsäure geht das Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon über (S. Levy und G. Schultz).

Tetrachlorchinon, Chloranil: $C_6Cl_4\begin{cases}[1]O\\[4]O\end{cases}>$.

Der Körper wurde von Erdmann[3]) 1841 zuerst durch Behandeln von Chlorisatin und Dichlorisatin mit Chlor dargestellt. Er entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon, bei der Oxyda-

[1]) Ber. (1880) **13**, 1427; Ann. (1881) **210**, 144. — [2]) Ann. (1869) **149**, 149. — [3]) J. pr. Ch. (1841) **22**, 279.

tion von Tetrachlorhydrochinon und beim Behandeln vieler aromatischer Substanzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Darstellung. 1. Zur Bereitung grösserer Mengen von Chloranil ist die Phenolsulfosäure, resp. das Gemisch von Phenolsulfosäuren am geeignetsten, welches man beim Erhitzen von 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhält. Von diesem Gemenge werden 2 Thle. in ca. 40 Thln. heissem Wasser gelöst, mit 4 bis 5 Thln. chlorsaurem Kali zusammengebracht und, sobald das letztere in Lösung gegangen ist, mit einem Ueberschuss von roher Salzsäure versetzt. Die Operation wird am besten in einem bedeckten Steingutgefäss vorgenommen. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion ein, das Gemisch färbt sich braun, es entweichen Dämpfe von Chlor und Oxydationsstufen desselben, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich bald eine Schicht von röthlich gelben Krystallblättchen ab. Man überlässt das Gemenge ca. 24 Stunden sich selbst und führt schliesslich die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf zu Ende. Hierbei muss für sorgfältige Ableitung der entweichenden Dämpfe gesorgt werden, da dieselben einen unerträglichen Geruch besitzen. Der ausgeschiedene gelbe Krystallbrei wird zunächst durch Leinwand filtrirt und gut mit warmem Wasser ausgewaschen. Er besteht zum grössten Theil aus Trichlorchinon und Tetrachlorchinon. 2. Trichlorphenol wird mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt.

Soll aus dem rohen Chloranil nur das Tetrachlorchinon dargestellt werden, so wird das Gemisch getrocknet und einige Stunden mit koncentrirter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon über und kann durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure in Tetrachlorchinon verwandelt werden. Soll jedoch gleichzeitig Trichlorchinon und Tetrachlorchinon erhalten werden, so verfährt man in folgender Weise. Das Rohprodukt wird zunächst mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen, um Trichlorphenol und ein rothes Oel zu entfernen, getrocknet und in Wasser suspendirt. Hierauf leitet man längere Zeit schweflige Säure in der Kälte ein und lässt 12 bis 24 Stunden stehen. Die Chinone sind dann in die Hydroverbindungen übergegangen. Man erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Trichlorhydrochinon geht zum grössten Theil in Lösung und scheidet sich öfters beim Erkalten in Krystallen ab. Durch Zusatz von koncentrirter Salpetersäure oder Chromsäure geht es in Trichlorchinon über. Das Tetrachlorchinon ist in heissem Wasser fast unlöslich und bleibt zurück. Es wird durch Oxydation in Tetrachlorchinon übergeführt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Das Tetrachlorhydrochinon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, besser wird es von Benzol aufgenommen und bildet, aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt, dicke, citronengelbe, monokline, leicht spaltbare Blättchen. Es sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Bei der Reduktion geht es in Tetrachlorhydrochinon über. Die Acetylverbindung des letzteren schmilzt bei 245°. Wird das Tetrachlorchinon mit koncentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure gekocht, so wird es unter Freiwerden von Chlor resp. Brom in Tetrabromhydrochinon umgewandelt. Anilin und andere primäre Basen wirken auf Chloranil ein und erzeugen unter Austritt

von zwei Chloratomen Substitutionsprodukte eines Dichlorchinons. So entsteht mit Ammoniak das Diamidodichlorchinon: $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, mit Anilin Diphenyldiamidodichlorchinon: $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$. Die so entstehenden Körper sind dadurch charakterisirt, dass sie mit kalter koncentrirter Schwefelsäure eine schön blaugefärbte Lösung liefern; wird diese Lösung längere Zeit auf 100° erwärmt, so entstehen in Wasser unlösliche Sulfosäuren, beim Erhitzen auf höhere Temperatur werden in Wasser lösliche Sulfosäuren gebildet, welche Seide braun färben. Das Diphenyldiamidodichlorchinon und die analogen Verbindungen, welche aus Chloranil und anderen primären Monaminen erhalten werden, gehen bei der Reduktion mit koncentrirter Zinnchlorürlösung in farblose Hydrochinonverbindungen [1]), z. B. $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2(OH)_2$, über, welche in Wasser löslich sind und bei der Oxydation wieder in die ursprünglichen amidirten Dichlorchinone verwandelt werden. Auf Leukomalachitgrün, Leukanilin und ähnliche Leukoverbindungen wirkt das Chloranil als Oxydationsmittel [2]) und erzeugt Malachitgrün, Rosanilin etc. Mit Dimethylanilin liefert es Methylviolett [3]). Methyldiphenylamin wird in einen blauen, Benzyldiphenylamin in einen grünen Farbstoff verwandelt. In analoger Weise gehen die Sulfosäuren der Leukobasen in Farbstoffe über, welche in Wasser löslich sind. Kalilauge verwandelt das Chloranil in Chloranilsäure: $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ [4]).

Chinonchlorimid: $C_6H_4\begin{cases}O\\|\\N.Cl\end{cases}$,

bildet sich nach R. Schmidt und P. G. Bennewitz [5]) durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures *p*-Amidophenol. Die Konstitution des Körpers wurde von R. Hirsch [6]) aufgeklärt.

Darstellung. Man löst 50 g salzsaures Paramidophenol in zwei Litern Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und lässt in diese Lösung in der Kälte eine starke Lösung von Chlorkalk einfliessen, bis das ausgeschiedene Produkt und die Lösung eine deutlich gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf wird die ganze Flüssigkeit und der Niederschlag mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung auf ca. $^1/_{10}$ des Volumens eingedampft. Beim Stehen

---

[1]) H. v. Knapp und G. Schultz, Ann. (1881) **210**, 181. — [2]) Ph. Greiff, Ber. (1879) **12**, 1610; Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. Nr. 8251 v. 24. Juni 1879; Chem. Ind. (1879) **2**, 429, ferner D. R.-P. Nr. 11412 und Nr. 11811; Ber. (1880) **13**, 212, 2100. — [3]) Wichelhaus, Ber. (1881) **14**, 1952. — [4]) Ueber die Konstitution der Chloranilsäure vergl. Ber. (1885) **18**, 2366. — [5]) J. pr. Ch. (1873) N. F. **7**, 1; vergl. ibid. (1881) N. F. **23**, 435; **24**, 426; Ber. (1881) **14**, 1405; (1882) **15**, 82, 2477 Anm. — [6]) Ber. (1880) **13**, 1903; vergl. Ber. (1885) **18**, 1511.

krystallisirt das Chlorchinonimid zum grössten Theil aus. Aus den Mutterlaugen wird noch mehr davon durch Eindampfen erhalten. In den letzten Mutterlaugen sind Chinon und braune, schmierige Körper enthalten.

Das Chlorchinonimid ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform oder Benzol löslich und krystallisirt — am besten aus Eisessig — in goldgelben, bei 85° schmelzenden Krystallen. Wird es wenige Grade rasch über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so explodirt es; bei vorsichtigem Erhitzen kann man es theilweise sublimiren. Wird es mit Wasser erhitzt, so geht es in Salmiak und Chinon über. Durch Schwefelwasserstoff oder andere Reduktionsmittel wird es zu *p*-Amidophenol reducirt. Schweflige Säure liefert Amidophenolsulfosäure. Koncentrirte Salzsäure verwandelt das Chlorchinonimid in gechlorte Amidophenole, zumal in das bei 159° schmelzende Trichloramidophenol. Mit Phenolen kondensirt sich das Chlorchinonimid in Gegenwart von Schwefelsäure zu gefärbten Verbindungen.

Chinondichlordiimid: $C_6H_4\begin{cases}[1]NCl\\ \quad\vdots\\ [4]NCl\end{cases}$,

entsteht nach Krause[1]) durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures *p*-Phenylendiamin, bis der ausfallende Niederschlag eine fast weisse Farbe angenommen hat. Die Menge der Chlorkalklösung ist so abzumessen, dass auf 1 Mol. *p*-Phenylendiamin 3 Mol. Chlor kommen.

Das Chinondichlordiimid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln. In warmem Alkohol und Eisessig, in Aether und Benzol ist es sehr leicht löslich. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und verursacht, auf die warme Haut gebracht, ein gelindes Brennen. Seine Lösungen färben die Haut dauernd braun. Beim Erwärmen auf 124° zersetzt es sich unter Verpuffen.

Toluchinon[2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]O>\\ [3]O>\end{cases}$. Das Toluchinon entsteht bei der Oxydation von γ-Toluylendiamin (*p*-Diamidotoluol) mit Braunstein, Kaliumdichromat, Eisenchlorid etc. in Gegenwart von Schwefelsäure. Es kann ferner durch Oxydation von Hydrotoluchinon, Dimethyl-γ-toluylendiamin, oder *o*-Toluidin und zwar aus dem letzteren am rationellsten, dargestellt werden.

---

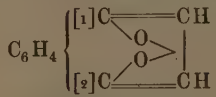
[1]) Ber. (1879) **12**, 47. — [2]) Ber. (1877) **10**, 832, 1128, 1935, 2005; (1878) **11**, 1104; (1880) **13**, 126; J. pr. Ch. (1881) N. F. **23**, 425.

Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit Benzochinon und bildet goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen von charakteristischem Chinongeruch, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von Alkohol und Aether wird es sehr leicht aufgenommen. Es schmilzt bei 67°.

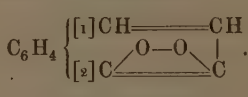
Chlorderivate des Toluchinons [1]) werden erhalten, wenn man *o*-Kresol oder *m*-Kresol oder deren Sulfosäuren mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure behandelt. Sie verhalten sich sehr ähnlich den gechlorten Benzochinonen.

Naphtochinone.

Es sind bisher zwei Substanzen von der Formel $C_{10}H_6O_2$ dargestellt worden, welche als Naphtochinone bezeichnet werden. Von diesen entsteht die α-Verbindung, welche in ihrem Aeusseren dem Benzochinon sehr ähnlich ist, direkt bei der Oxydation des Naphtalins mit Chromsäure in Eisessig. Das β-Naphtochinon erinnert in seinem Verhalten an das Phenanthrenchinon. Beide Naphtochinone liefern bei der Oxydation Phtalsäure und enthalten daher die Sauerstoffatome in demselben Benzolrest. Wie aus den unten angeführten Thatsachen hervorgeht, nehmen die beiden Sauerstoffatome in dem α-Naphtochinon die Parastellung, in dem β-Naphtochinon die Orthostellung ein. Dieses lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



(α-Naphtochinon)



(β-Naphtochinon)

Konstitution des α-Naphtochinons. Das aus α-Naphtylamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2)=CH\\ [2]CH=CH\end{cases}$, dargestellte Acet-$\alpha$-naphtalid geht beim Behandeln mit Salpetersäure in zwei Nitroacet-α-naphtalide: $C_{10}H_6(NO_2)NH.C_2H_3O$, über, aus denen sich zwei Nitro-α-naphtylamine darstellen lassen. Hiervon schmilzt das eine bei 191°, das andere bei 158°. Wird das erstere mit Kalilauge oder Natronlauge gekocht, so entsteht ein bei 164° schmelzendes Nitronaphtol. Das bei 158° schmelzende Nitro-α-naphtylamin liefert bei derselben Reaktion ein Nitronaphtol vom Schmelzp. 128°. Dieselben beiden Nitronaphtole können erhalten werden, wenn man die beiden aus α-Naphtol und salpetriger Säure darstellbaren Nitroso-α-naphtole (s. d.) in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt. Da beide Nitro-α-naphtole bei der Behandlung mit Salpetersäure zuerst in dasselbe Dinitro-α-naphtol (Martiusgelb) und dann in Phtalsäure übergehen, so ergiebt sich, dass die Nitrosogruppe und die Hydroxylgruppe (resp. nach der neueren Auffassung das Sauerstoffatom und der Rest $=N.OH$; vergl. S. 584) in den beiden Nitroso-α-naphtolen und die Nitrogruppe und die Amidogruppe in den beiden Nitro-α-naphtylaminen in demselben Benzolrest vorhanden sind. Es ergeben sich hiermit folgende Formeln:

$C_6H_4.C_4H_2\begin{cases}NO_2\\ NH_2\end{cases}$ (Nitro-α-naphtylamine) $C_6H_4.C_4H_2\begin{cases}NO_2\\ OH\end{cases}$ (Nitro-α-naphtole) $C_6H_4.C_4H_2\begin{cases}NO\\ OH\end{cases}$. (Nitroso-$\alpha$-naphtole)

In dem bei 191° schmelzenden Nitro-α-naphtylamin nimmt nun nicht nur die Amidogruppe (weil der Körper aus α-Naphtylamin dargestellt), sondern

[1]) Vergl. auch u. A. Ber. (1886) **19**, 927.

auch die Nitrogruppe die α-Stellung ein, weil es bei dem Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff in α-Nitronaphtalin übergeht. Es ist demnach eine Di-α-verbindung und besitzt die Konstitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NO_2) = CH\\ [2]C(NH_2) = CH\end{cases}$. Hieraus ergiebt sich, dass auch die mit ihm in Zusammenhang stehenden Körper, das Nitro-α-naphtol vom Schmelzpunkt 164° und das entsprechende Nitroso-α-naphtol Di-α-derivate des Naphtalins sind, bei denen die resp. Gruppen die Parastellung einnehmen.

$C_6H_4\begin{cases}[1]C(NO_2) = CH\\ [2]C(OH) = CH\end{cases}$ (Nitro-α-naphtol Schmelzp. 164°)

$C_6H_4\begin{cases}[1]C(NO) = CH\\ [2]C(OH) = CH\end{cases}$ (α-Nitroso-α-naphtol).

Bei der Reduktion des α-Nitro-α-naphtylamins entsteht ein Naphtylendiamin, welches bei der Oxydation in α-Naphtochinon übergeht. In analoger Weise kann das durch Reduktion aus α-Nitroso-α-naphtol oder α-Nitro-α-naphtol hervorgebrachte α-Amido-α-naphtol durch Oxydation in α-Naphtochinon verwandelt werden. Daher folgt, dass auch das genannte Naphtylendiamin, das α-Amido-α-naphtol und das α-Naphtochinon Di-α-Verbindungen sind und der Parareihe angehören.

$C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2) = CH\\ [2]C(NH_2) = CH\end{cases}$ (α-Naphtylendiamin)

$C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2) = CH\\ [2]C(OH) = CH\end{cases}$ (α-Amido-α-naphtol)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CO = CH\\ [2]CO = CH\end{cases}$ (α-Naphtochinon).

Konstitution des β-Naphtochinons. Das β-Naphtochinon geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in Phtalsäure über. Die beiden Sauerstoffatome befinden sich daher in einem Benzolrest. Das eine Sauerstoffatom nimmt die β-Stellung ein, weil das β-Naphtochinon durch Oxydation des Amido-β-naphtols erhalten wird. Liebermann und Jacobson[1]) haben nun gezeigt, dass das zweite Sauerstoffatom die α-Stellung inne hat, und dass beide Sauerstoffatome mit benachbarten Kohlenstoffatomen vereinigt sind. Wird das bei 123,5° schmelzende Nitroacetyl-β-naphtylamin, welches beim Kochen mit Natronlauge das in β-Naphtochinon überführbare Nitro-β-naphtol (Schmelzp. 103°) liefert, mit alkoholischem Kali erwärmt, so bildet sich ein bei 126 bis 127° schmelzendes Nitro-β-naphtylamin. Ersetzt man in dem letzteren die Amidogruppe durch Wasserstoff, so erhält man α-Nitronaphtalin. Dass die beiden Sauerstoffatome in dem β-Naphtochinon mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, scheint daraus hervorzugehen, dass das oben erwähnte Nitroacetyl-β-naphtylamin, in dem also die Nitrogruppe die α-Stellung einnimmt, bei der Reduktion mit Zinnchlorür in die Anhydrobase $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\ N\end{cases}\!\!>C.CH_3$, verwandelt wird. Es ergiebt sich daraus die Orthostellung der beiden Stickstoffatome in diesem Nitroacetyl-β-naphtylamin. Daraus folgt aber auch die Konstitution der genannten, mit diesem Körper in Beziehung stehenden Substanzen. Es ergeben sich somit folgende Formeln:

$H_6C_4\begin{cases}[1]CH = CH\\ [2]C(NO_2) = C.(NH_2)\end{cases}$ (Nitro-β-naphtylamin)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH\\ [2]C(NO_2) = C.(OH)\end{cases}$ (Nitro-β-naphtol)

[1]) Ann. (1882) **211**, 63; vergl. Armstrong, Ber. (1882) **15**, 206.

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH & = CH \\ [2]C(NH_2) & = C.OH\end{cases}$ (Amido-β-naphtol)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH \\ [2]CO = CO\end{cases}$ (β-Naphtochinon)

α-Naphtochinon: $C_{10}H_6O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = CH \\ [2]C.O = CH\end{cases}$

Diese Verbindung wurde zuerst von Groves[1]) durch Oxydation von Naphtalin in Eisessig mit koncentrirter Chromsäurelösung erhalten. Es entsteht nach C. Liebermann und Dittler[2]) auch bei der Behandlung einer kochenden Lösung von salzsaurem α-Naphtylendiamin mit ein- bis zweiprocentiger Chromsäurelösung, wobei das α-Naphtochinon mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Ausbeute beträgt nach der letzteren Methode 50 bis 60 Proc. Von Liebermann und Jacobson[3]) wurde es durch Oxydation des aus α-Naphtolorange dargestellten Amidonaphtols mit Chromsäure erhalten. Monnet, Reverdin und Nölting[4]) gewannen es durch Oxydation des α-Naphtylamins, O. Miller[5]) aus α-Naphtol, Claus und Oehler[6]) aus Chlor-α-naphtol (Schmelzp. 57°).

Darstellung. Man reducirt 1 Thl. α-Naphtolorange mit 2,4 Thln. Zinnchlorür und 2 Thln. Salzsäure und oxydirt das Amidonaphtol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Man verwendet dabei auf 2 Thle. Amidonaphtol 3 Thle. Kaliumdichromat und 6 Thle. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. koncentrirte Säure verdünnt mit 2 Vol. Wasser). Gefärbtes Amidonaphtol wird vorher mit schwefliger Säure entfärbt. Die Ausbeute beträgt 40 Proc. der theoretischen Menge.

Es ist in Wasser, besser in Alkohol, Aether oder Eisessig löslich und krystallisirt in gelben Blättchen oder Nadeln, die bei 125° schmelzen. Sein Geruch ist sehr ähnlich dem des Benzochinons. Mit Wasserdampf ist es reichlich flüchtig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren es zu dem bei 176° schmelzenden Dioxynaphtalin. Anilin erzeugt bei 190 bis 191° schmelzendes Naphtochinonanilid[7]): $C_{10}H_5(NH.C_6H_5)O_2$.

Aus Aethylanilin, Eisessig und α-Naphtochinon wird das bei 155° schmelzende α-Naphtochinonäthylanilid[8]): $C_{10}H_5(O_2)N(C_6H_5.C_2H_5)$, gebildet.

Dichlor-α-naphtochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = C.Cl \\ [2]C.O = C.Cl\end{cases}$

Das Dichlor-α-naphtochinon wurde zuerst von Laurent durch Behandeln von Chlornaphtalindichlorid mit Salpetersäure erhalten und als Chloroxynaphtalinchlorid bezeichnet. Es entsteht nach Gräbe[9]) auch, wenn man Dinitro-α-naphtol mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure zusammenbringt. Carstanjen erhielt es bei der Einwirkung von Chromoxychlorid auf Naph-

---

[1]) Ann. (1873) **167**, 357; vergl. Hermann, ibid. (1869) **151**, 88. — [2]) Ibid. (1876) **183**, 242. — [3]) Ibid. (1882) **211**, 61; Ber. (1881) **14**, 1795. — [4]) Ibid. (1879) **12**, 2305. — [5]) Ibid. (1881) **14**, 1602. — [6]) Ibid. (1882) **15**, 314. — [7]) Ibid. (1879) **12**, 1644; (1881) **14**, 1493; (1882) **15**, 685; Ann. (1882) **211**, 82. — [8]) Ber. (1882) **15**, 1810. — [9]) Ann. (1869) **149**, 3.

talin. Nach Darmstädter und Wichelhaus[1]) wird es am rationellsten durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf α-Naphtol dargestellt.

Darstellung. 1 Thl. Dinitro-α-naphtol (oder Naphtalingelb oder die entsprechende Menge α-Naphtol) wird mit 3 bis 4 Thln. chlorsaurem Kalium gemischt und in rohe Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, eingetragen. Man unterstützt die Reaktion durch gelindes Erwärmen und setzt, nachdem alles Dinitro-α-naphtol eingetragen ist, noch so lange portionenweise chlorsaures Kali hinzu, bis das zuerst entstehende gelbrothe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hat. Diese werden abfiltrirt, durch Auswaschen mit heissem Wasser von Phtalsäure und Chlorphtalsäure befreit, dann mit Alkohol ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Als Nebenprodukte[2]) entstehen ein Monochlornaphtochinon (Schmelzp. 109 bis 111°) und ein Dichlornaphtochinon (Schmelzp. 152 bis 153°).

Das Dichlor-α-naphtochinon ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten in goldgelben Nadeln oder (seltener) Blättchen, welche bei 189° schmelzen. Salpetersäure von 1,35 specif. Gew. verwandelt es langsam beim Kochen in Phtalsäure. Durch Natronlauge oder Kalilauge wird es in Chloroxynaphtalinsäure (Chloroxy-α-naphtochinon) umgewandelt. Anilin führt es in ein bei 207 bis 208° schmelzendes Monochlornaphtochinonanilid[3]): $C_{10}H_4ClO_2(NH.C_6H_5)$, über, welches lange, rothe Nadeln bildet. Reduktionsmittel, am besten Jodwasserstoffsäure und Phosphor, erzeugen ein bei 135 bis 140° schmelzendes Dichlordioxynaphtalin: $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, welches durch Oxydationsmittel wieder in Dichlornaphtochinon übergeht und beim Erhitzen mit Chloracetyl ein bei 236° schmelzendes Dichlordiacetyldioxynaphtalin: $C_{10}H_4Cl_2(O.C_2H_3O)_2$, liefert. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Dichlor-α-naphtochinon in ein bei 168,5° schmelzendes Pentachlornaphtalin.

Letzteres geht beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,2 specif. Gew. in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° in Tetrachlorphtalsäure: $C_6Cl_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ (Schmelzp. 250°), über. Da nun Dichlor-α-naphtochinon, aus welchem das Pentachlornaphtalin darstellbar ist, zu Phtalsäure oxydirt wird, so folgt, dass in dem Naphtalin zwei Benzolkerne vorhanden sind, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind (s. S. 139).

Dibrom-α-naphtochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = CBr\\ \quad\quad\quad\quad |\\ [2]C.O = CBr\end{cases}$,

entsteht nach Th. Diehl und V. Merz[4]) bei der Behandlung von α-Naphtol oder Dinitro-α-naphtol mit Brom und Jod.

Darstellung. Man bringt in einen Kolben 1 Thl. α-Naphtol, 2 Thle. Jod, eine reichliche Menge Wasser, lässt 7 Thle. Brom hinzufliessen und erhitzt das Gemisch einige Stunden am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt, eine harzige Masse, wird sodann wiederholt mit Weingeist oder

[1]) Ann. (1869) **152**, 301. — [2]) Ber. (1882) **15**, 485. — [3]) Ann. (1882) **210**, 189; Ber. (1882) **15**, 485. — [4]) Ber. (1878) **11**, 1065.

Eisessig ausgekocht. Hierbei bleibt ein indifferentes, rothbraunes Harz zurück. Aus dem Filtrat scheidet sich das Dibrom-α-naphtochinon beim Erkalten ab und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute beträgt aus α-Naphtol oder Dinitro-α-naphtol ca. 50 Proc. von der theoretischen Menge.

Das Dibrom-α-naphtochinon ist kaum in Wasser, Benzol, Aether, kaltem Eisessig oder kaltem Alkohol löslich. 102 Thle. Alkohol von 98 Proc. lösen bei 13° 1 Thl. Substanz. Von heissem Alkohol und heissem Eisessig wird es leicht gelöst und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösungen in haarfeinen, gelben Nadeln. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Nadeln, welche bei 151,5° schmelzen. Warme Natronlauge oder siedende Sodalösung löst das Dibrom-α-naphtochinon mit rother Farbe auf und führt es in Bromoxy-α-naphtochinon über.

Oxy-α-naphtochinon: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO = C(OH)\\ \quad\quad |\quad\quad\ |\\ [2]CO = CH\end{cases}$.

Das Oxy-α-naphtochinon oder die Naphtalinsäure wurde zuerst von Martius und Griess[1]) durch Kochen des Oximido-β-naphtols, mit Salzsäure oder durch Auflösen desselben Körpers in erwärmter, concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser dargestellt. Es entsteht nach Gräbe und Ludwig[2]) auch durch einstündiges Erhitzen von salzsaurem Diimido-α-naphtol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120°.

$$\underset{\text{(Diimido-}\alpha\text{-naphtol)}}{C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\ NH\end{cases}>} + 2H_2O = 2NH_3 + \underset{\text{(Oxy-}\alpha\text{-naphtochinon)}}{C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\ O\end{cases}>}.$$

Am einfachsten wird es nach Th. Diehl und V. Merz[3]) beim allmäligen Eintragen von fein zerriebenem salzsaurem Diimido-α-naphtol in mässig concentrirte, siedende Sodalösung und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Salzsäure dargestellt (Ausbeute 75 bis 80 Proc. der theoretischen Menge). Das Oxy-α-naphtochinon entsteht auch nach Diehl und Merz, wenn man Diamido-α-naphtol mit verdünnter Salzsäure auf 180° erhitzt und die erhaltene farblose Lösung an der Luft stehen lässt. Liebermann und Jacobson[4]) erhielten es auch beim Erhitzen von α-Naphtochinonanilid oder β-Naphtochinonanilid mit Salzsäure auf 130°.

Das Oxy-α-naphtochinon ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in hellgelben, bei 191° schmelzenden Nadeln. Bei der Sublimation wird es in röthlichgelben, dem sublimirten Alizarin ähnlichen Nadeln erhalten. Reduktionsmittel führen es in Trioxynaphtalin über. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub liefert es Naphtalin.

Salze. Das Oxy-α-naphtochinon (Naphtalinsäure) verhält sich wie eine ziemlich starke Säure, welche aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure austreibt. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und besitzen eine blutrothe Farbe.

---

[1]) Ann. (1865) **134**, 375. — [2]) Ibid. (1870) **154**, 321. — [3]) Ber. (1878, **11** 1314. — [4]) Ann. (1882) **211**, 80.

Juglon: $C_{10}H_6O_3$.

Dieser Körper, welcher sich in den Fruchtschalen der Wallnuss findet, zeigt nach Bernthsen und Semper[1]) und Mylius[2]) die Zusammensetzung und das Verhalten eines Oxynaphtochinons.

Chloroxy-α-naphtochinon, Chloroxynaphtalinsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = C(OH)\\ \quad\quad\quad\

fixirt werden. Die verdünnte, alkoholische Lösung färbt Seide, Wolle und mit Albumin gebeizte Baumwolle blau; bei Zusatz von Säuren zu dem Bade werden diese Stoffe roth gefärbt. Der Farbstoff verhält sich zu Säuren und Alkalien also wie Lackmus.

Die Chloroxynaphtalinsäure färbt ungebeizte Wolle intensiv roth. Sie liefert mit Basen Salze, welche sich durch ihre schöne, rothe oder gelbe Farbe auszeichnen. Beim Erhitzen liefern sie Phtalsäureanhydrid.

Bromoxy-α-naphtochinon[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = CBr\\ [2]C.O = C(OH)\end{cases}$.

Das Bromoxy-α-naphtochinon (Bromoxynaphtalinsäure, Bromnaphtalinsäure) entsteht beim Erwärmen von Dibrom-α-naphtochinon mit Natronlauge oder Sodalösung und wird aus den dabei gebildeten rothen Lösungen auf Zusatz von Salzsäure in gelben Flocken abgeschieden. Es wird auch erhalten, wenn man 1 Thl. Oxynaphtochinon in Eisessig auflöst und diese Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Brom circa 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt (Ausbeute circa 90 Proc. der theoretischen Menge). Es ist wenig in Wasser, Benzol und Aether, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in gelben, bei 196,5° schmelzenden Schuppen. Durch Sublimation — wobei ein Theil verkohlt — wird es in goldgelben Spiessen erhalten. Bei der Oxydation geht es in Phtalsäure über.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_4BrO_3K + 4H_2O$, und das Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren in dunkelrothen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen. Das Baryumsalz: $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba$, wird beim Versetzen einer heissen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum in Gestalt orangefarbiger Nädelchen erhalten. 1464 Thle. Wasser lösen bei 13° nur 1 Thl. des Salzes. Letzteres ist auch in kochendem Wasser nur wenig löslich.

Nitrooxy-α-naphtochinon, Nitronaphtalinsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C.O = C(NO_2)\\ [2]C.O = C(OH)\end{cases},$$

wurde von Diehl und Merz[2] durch allmäliges Eintragen einer berechneten Menge rauchender Salpetersäure in ein gut abgekühltes Gemenge von 1 Thl. Oxy-α-naphtochinon und 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure dargestellt. Nach zweitägigem Stehen giesst man das erhaltene Produkt in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Eiswasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol oder Chloroform um. Die Ausbeute beträgt 85 Proc. der theoretischen Menge.

Die Verbindung ist schwer in Chloroform, Benzol oder Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether oder heissem Wasser löslich und krystallisirt in hellgelben Blättchen, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen. Bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung entstehen Blausäure, Phtalsäure und humusartige Substanzen. Reduktionsmittel führen sie in Amidooxy-α-naphtochinon über.

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 1066. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1317.

Die Nitronaphtalinsäure bildet leicht lösliche, gelb oder orange gefärbte Salze, welche gut krystallisiren. Das Kaliumsalz: $C_{10}H_4(NO_2)O_2 . OK + H_2O$, bildet lange, goldgelbe Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser löslich sind, von heissem Wasser und Alkohol aber leicht aufgenommen werden.

Amidooxy-α-naphtochinon, Amidonaphtalinsäure[1]):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C . O = C(NH_2)\\ \quad\quad\quad\

β-Naphtochinon[1]: $C_{10}H_6O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH\\ [2]CO = CO\end{cases}$.

Das β-Naphtochinon entsteht bei der Oxydation von α-Amido-β-naphtol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial eignet sich am besten das β-Naphtolorange. Man reducirt letzteres mit Zinnchlorür, entfernt aus dem dabei erhaltenen, mit wenig Wasser angerührten Zinndoppelsalz das Zinn durch ein eingelegtes Zinkblech und oxydirt die Lösung direkt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Die Ausbeute beträgt 58 Proc. der theoretischen.

Das β-Naphtochinon hat keinen Schmelzpunkt; es schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120°. In verdünnten Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich; diese Lösung absorbirt beim Schütteln mit Luft sehr stark Sauerstoff und färbt sich dabei dunkel. Anilin liefert in Alkohol mit β-Naphtochinon ein in rothen, bei 230° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirendes Anilid und ein bei 180° schmelzendes β-Naphtochinondianilid. Schweflige Säure führt β-Naphtochinon in ein bei 60° schmelzendes Dioxynaphtalin über.

Naphtazarin: $C_{10}H_4(OH)_2O_2$.

Roussin[2]) fand im Jahre 1861, dass bei der Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Dinitronaphtalin in koncentrirter Schwefelsäure ein Farbstoff entsteht, welchen er anfangs für das aus Krapp darstellbare Alizarin hielt und als künstliches Alizarin bezeichnete. Seine weiteren Untersuchungen, sowie diejenigen von Jacquemain[3]) zeigten jedoch die Verschiedenheit dieser beiden Substanzen. E. Kopp[4]) nannte den aus Naphtalin erhaltenen Körper wegen seiner Abstammung und Aehnlichkeit mit Alizarin Naphtazarin. Das letztere ist nach Liebermann[5]) ein Dioxynaphtochinon.

Darstellung. Nach Liebermann wird das Naphtazarin in folgender Weise dargestellt. Man erhitzt in einer geräumigen Porcellanschale 400 g koncentrirte und 40 g rauchende Schwefelsäure rasch auf 200°, trägt 40 g Dinitronaphtalin und darauf 5 bis 10 g Zinkgranalien ein. Die Temperatur ist so zu regeln, dass sie nicht über 205° steigt und unter 195° sinkt. Von Zeit zu Zeit werden Proben herausgenommen, mit Wasser aufgekocht, schnell filtrirt und die Lösung abgekühlt. Die Reaktion ist beendigt, wenn die Farbe dieser Probelösungen schön roth geworden ist, und sich gleichzeitig beim Abkühlen gallertartige, rothe Flocken abscheiden. Die Operation ist gewöhnlich in 15 Minuten beendigt. Die schwefelsaure Lösung wird sodann mit 10 Thln. Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff als eine rothe, aus feinen Nadeln bestehende Gallerte ab und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimation gereinigt.

---

[1]) Stenhouse und Groves, Ann. (1877) **189**, 153; (1878) **194**, 202; C. Liebermann und P. Jacobson, ibid. (1882) **211**, 36; Ber. (1881) **14**, 803, 1310, 1791; Zincke, ibid. (1881) **14**, 1493, 1900; (1882) **15**, 279, 481, 687. — [2]) Ann. (1882) **211**, 80. — [3]) Ber. (1878) **11**, 1322. — [4]) Ber. (1871) **4**, 251, 438. — [5]) Wagner's Jahresb. f. 1862, 587.

Nach A. de Aguiar und Al. G. Bayer[1]) bildet sich als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink auf Dinitronaphtalin ein Trioxynaphtochinon: $C_{10}H_3(OH)_3O_2$. Dasselbe bleibt zurück, wenn man das rohe Naphtazarin mit Eisessig auskocht.

Das Naphtazarin ist wenig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol löslich. Zwischen 215 und 240° sublimirt es in langen, feinen, dunkelrothen Nadeln mit metallischem Glanz. Bei der Oxydation liefert es Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Koncentrirte Schwefelsäure löst es mit der Farbe der Fuchsinlösung. Von Alkalien wird es mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe aufgenommen. Säuren fällen es aus diesen Lösungen in rothen Flocken. Die Lösungen des Naphtazarins in Alkalien geben mit Lösungen von Salzen des Baryums, Calciums und Bleies blaue Niederschläge. Mit Aluminiumsalzen entsteht ein karmoisinrother, mit Eisenoxydsalzen ein blaugrauer Lack. Die auf gebeiztem Kattun hervorgerufenen Färbungen werden durch kochende Seifenbäder fast vollständig zerstört.

Aehnliche oder mit Naphtazarin identische Farbstoffe entstehen bei der Einwirkung von Zinn, Eisen, Quecksilber, Schwefel oder Kohle auf Dinitronaphtalin und Schwefelsäure. W. L. Scott liess sich einen mit Naphtazarin wohl identischen, von ihm Dianthin genannten Farbstoff patentiren, welcher beim Eintragen von 2 bis 4 Thln. Dinitronaphtalin in 10 Thle. auf 182° erhitzte Schwefelsäure und Behandeln dieser Lösung mit Zinkblech oder schwefliger Säure dargestellt wurde.

---

[1]) Ber. (1871) **4**, 251.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Aromatische Säuren. — Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der aromatischen Säuren. — Specielle Beschreibung der wichtigsten aromatischen Säuren.

15. Aromatische Säuren.

Unter der Bezeichnung: „aromatische Säuren" sollen hier die wichtigsten derjenigen fett-aromatischen Substanzen zusammengefasst und näher beschrieben werden, welche die auch in der Essigsäure und deren Homologen etc. vorhandene Karboxylgruppe: CO.OH, ein- oder mehrmals enthalten. Dass auch andere der aromatischen Reihe angehörende Substanzen, z. B. die Karbolsäure so wie andere Phenole und deren Substitutionsprodukte (Pikrinsäure, Styphninsäure) sich wie Säuren verhalten und so genannt werden, ist bereits früher erwähnt worden. Ist die Karboxylgruppe nur einmal vorhanden, so spricht man von einbasischen Säuren oder Monokarbonsäuren, bei der Anwesenheit zweier Karboxylgruppen von zweibasischen Säuren oder Dikarbonsäuren, dreier Karboxylgruppen von Trikarbonsäuren u. s. w.

Die Karboxylgruppen können entweder direkt an den Benzolkern oder an Kohlenstoffatome der Seitenkette gebunden sein, wodurch unter Umständen sich Isomerien ergeben. Z. B. ist die Toluylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]CH_3\end{cases}$, isomer der α-Toluylsäure: $C_6H_5.CH_2.CO_2H$.

A. Allgemeines über die Bildung und das Verhalten der aromatischen Säuren.

Bildung. 1. Diejenigen fett-aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Chlor-, Brom-, Jod Nitro- und Amidoderivate, welche Methylgruppen, Aethylgruppen oder längere Seitenketten enthalten, gehen bei der Oxydation in aromatische Säuren über, indem die Seitenketten in die Karboxylgruppe verwandelt werden.

Es entsteht daher:

Benzoësäure . . . $C_6H_5.CO_2H$

sowohl aus

Methylbenzol . . . $C_6H_5.CH_3$,

als auch aus

Aethylbenzol . . . $C_6H_5.C_2H_5$,

sowie auch aus

Amylbenzol . . . $C_6H_5.C_5H_{11}$.

Für die Bildung von Benzoësäure aus Aethylbenzol: $C_6H_5.CH_2.CH_3$, und auch wohl für analoge Fälle, ist die Beobachtung Friedel's von Wichtigkeit, dass jener Kohlenwasserstoff bei vorsichtig ausgeführter Oxydation zunächst in Acetophenon: $C_6H_5.CO.CH_3$, übergeht, welches dann bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels in Benzoësäure verwandelt wird.

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben gewöhnlich nach einander in Karboxylgruppen verwandelt. Z. B. liefert:

Mesitylen . . . . $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3,\\CH_3\end{cases}$

zuerst

Mesitylensäure . . . $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CH_3\\CH_3\end{cases}$,

dann

Uvitinsäure . . . . $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H,\\CH_3\end{cases}$

schliesslich

Trimesinsäure . . . $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H.\\CO_2H\end{cases}$

2. Primäre Alkohole, Aldehyde, gemischte Ketone und einige Doppelketone (z. B. Phenanthrenchinon) gehen ebenfalls durch Oxydation in aromatische Säuren über, indem die CH_2OH-Gruppe, COH-Gruppe und CO—CO-Gruppe in CO_2H verwandelt wird. Aus

$C_6H_5.CH_2OH + 2O$ wird H_2O und $C_6H_5.CO_2H$,
(Benzylalkohol) (Benzoësäure)

$C_6H_5.COH + O$ „ $C_6H_5.CO_2H$,
(Benzaldehyd) (Benzoësäure)

$\begin{matrix}C_6H_4.CO\\|\quad\quad|\\C_6H_4.CO\end{matrix} + O + H_2O$ entsteht $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\|\\C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$

(Phenanthrenchinon) (Diphensäure)

Oxydationsmittel. Die gebräuchlichsten Oxydationsmittel, welche sowohl dazu dienen, um Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Doppelketone in aromatische Säuren überzuführen, als auch sonst bei Oxydationen angewendet werden, sind verdünnte Salpetersäure, Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Essigsäure und Kaliumpermanganat.

a) Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. reine koncentrirte Säure von 1,38 specif. Gewicht verdünnt mit 2 bis 4 Vol. Wasser) wirkt gewöhnlich nur langsam auf aromatische Kohlenwasserstoffe, schneller auf Alkohole und Aldehyde ein, und bedarf es meistens eines mehrtägigen Kochens unter Rückflusskühlung, um genügende Ausbeute von Säuren zu erhalten. Das Oxydationsmittel ist besonders empfehlenswerth, wenn es sich entweder darum handelt, Ortho-Verbindungen oder fett-aromatische Substanzen mit mehreren Seitenketten zu oxydiren. Im letzteren Falle kann eine schrittweise Oxydation der Seitenketten erreicht werden. Im Grossen bediente man sich der Salpetersäure zeitweise zur Gewinnung von Benzoësäure aus Toluol. Sie wird ausserdem heute bei Oxydation von Naphtalintetrachlorid zu Phtalsäure verwendet. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich ausserdem stets mehr oder weniger Nitroverbindungen. Dieselben können mit Zinn oder Eisen und Salzsäure entfernt werden, indem dabei Amidokörper entstehen, welche in die wässerige salzsaure Lösung gehen. Unveränderter Kohlenwasserstoff etc. kann öfters mit Wasserdampf übergetrieben werden. Doch sind auch einige aromatische Säuren, z. B. Benzoësäure, mit Wasserdämpfen in beträchtlichem Maasse flüchtig, und kann diese Eigenschaft sogar öfters zur Reindarstellung derselben benutzt werden.

b) Chromsäure und Schwefelsäure[1]) ist ein viel energischer oxydirend wirkendes Mittel als verdünnte Salpetersäure, welches, wenn mehrere Seitenketten, die in Karboxylgruppen übergehen können, vorhanden sind, diese gleichzeitig umwandelt. Orthoverbindungen werden durch dasselbe meistens vollständig verbrannt. Man wendet gewöhnlich auf 1 Thl. des zu oxydirenden Körpers 4 Thle. Kaliumdichromat, 5 bis 6 Thle. gewöhnliche koncentrirte Schwefelsäure und 2 bis 3 Vol. der Schwefelsäure an Wasser an und erhitzt gewöhnlich in Apparaten, die mit Rückflusskühlern versehen sind, so lange bis das Oxydationsgemisch eine rein grüne Farbe angenommen hat. Etwa unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial wird nach beendigter Operation eventuell mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Beim Erkalten scheidet sich die Säure öfters aus und kann durch Abfiltriren von der Lösung getrennt werden. Im anderen Falle schüttelt man die letztere mit Aether oder anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln aus oder scheidet das Chrom durch Kochen mit Soda oder Natronlauge ab, wobei die Säure in die alkalische Lösung geht. 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ liefert 3 Atome O.

Das zweifach-chromsaure Kalium oder Kaliumdichromat: $K_2Cr_2O_7$ (Mol.-Gew. 295), ist ein häufig benutztes Oxydationsmittel, welches in der Farbentechnik besonders zur Ueberführung von Anthracen in Anthrachinon, aber auch sonst z. B. bei der Darstellung des Safranins in Anwendung kommt. Es bildet in krystallisirtem Zustande grosse, rothe, trikline Säulen oder Tafeln, welche sich in 10 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in siedendem Wasser auflösen. Das käufliche Produkt enthält als Verunreinigung öfters das isomorphe Kaliumsulfat, welches sich in salzsaurer Lösung durch Chlorbaryum bestimmen lässt. Eine Werthbestimmung des Kaliumdichromats wird am sichersten durch Titriren der mit

[1]) Beilstein, Ann. (1865) 133, 41.

Schwefelsäure versetzten Lösung mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak ausgeführt. An Stelle des Kalisalzes dient jetzt auch häufig das zweifach-chromsaure Natrium: $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$.

c) Chromsäure und Eisessig. Wird die zu oxydirende Substanz in Eisessig gelöst und nach und nach mit fester oder in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt, so verläuft die Reaktion meistens sehr glatt. $2CrO_3$ liefern 3 Atome O. Nach beendigter Einwirkung destillirt man den grössten Theil des Lösungsmittels ab und giesst den Rückstand in Wasser, wobei die Säure sich gewöhnlich sofort oder beim längeren Stehen abscheidet. Im anderen Falle verfährt man wie bei b.

d) Uebermangansaures Kalium ist bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Essigsäure ein sehr starkes Oxydationsmittel. In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger, und kann man mit demselben sogar eine schrittweise Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten bewirken und auch Orthoverbindungen [1]) zu Säuren oxydiren. 2 Mol. $KMnO_4$ liefern in saurer Lösung 5 Atome O, in alkalischer 3 Atome O, da im letzteren Falle Braunstein — als Oxydhydrat — abgeschieden wird. Bei Anwendung einer alkalischen Lösung findet sich das Kalisalz der organischen Säure in Lösung; der sich abscheidende Braunstein wirkt übrigens zur Reinigung des Oxydationsproduktes mit, indem er entstehende harzige Nebenprodukte mitreisst.

Ebenso wie Kaliumpermanganat wirkt Ferridcyankalium [2]).

3. Die aus Halogenderivaten, Aminen (resp. den daraus darstellbaren Isonitrilen) oder Sulfosäuren zu gewinnenden Nitrile gehen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien unter Bildung von Ammoniak in Säuren über:

$$\underset{\text{(Benzonitril)}}{C_6H_5.CN} + HCl + 2H_2O = NH_4Cl + \underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H},$$

$$\underset{\text{(Naphtonitril)}}{C_{10}H_7.CN} + KOH + H_2O = NH_3 + \underset{\text{(Naphtoësaures Kalium)}}{C_{10}H_7.CO_2K}.$$

4. Von synthetischen Bildungsweisen der aromatischen Säuren mögen hier noch folgende angeführt sein:

Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Halogenatome mit Kohlenstoffatomen des Benzolkerns verbunden sind, liefern bei Gegenwart von Natrium durch Kohlensäure sofort das Natriumsalz der Karbonsäure [Kékulé [3])]:

$$C_6H_5.Br + 2Na + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Auch Kohlenwasserstoffe gehen schon bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlensäure in Karbonsäuren über [Friedel und Crafts [4])]:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H.$$

---

[1]) Weith, Ber. (1884) **7**, 1057. — [2]) Ber. (1883) **16**, 52. — [3]) Ann. (1866) **137**, 178. — [4]) Compt. rend. (1878) **86**, 1368.

Nach Friedel und Crafts entstehen dabei organische Aluminiumverbindungen als Zwischenprodukte. Lässt man Kohlensäure auf Alkaliverbindungen der Phenole bei höherer Temperatur einwirken, so entstehen Oxysäuren [Kolbe[1]), C. Senhofer und C. Brunner[2])]:

$$C_6H_5.OK + CO_2 = C_6H_4(OH)CO_2K.$$

Dieselben Verbindungen werden auch aus alkalischen Lösungen der Phenole und Vierfachchlorkohlenstoff: CCl_4, erhalten [K. Reimer und F. Tiemann[3])]:

$$C_6H_5.ONa + CCl_4 + 4NaOH = 4NaCl + 2H_2O + C_6H_4(OH)CO_2Na.$$

Erwähnenswerth ist auch noch die von Wurtz[4]) entdeckte Bildungsweise der aromatischen Säuren, resp. deren Aether, aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorkohlensäureäther und Natrium:

$$C_6H_5.Br + Cl.CO_2.C_2H_5 + 2Na = NaBr + NaCl + C_6H_5.CO_2.C_2H_5.$$

5. Fett-aromatische Substanzen, deren Seitenketten aus CCl_3-Gruppen bestehen, gehen beim Erhitzen mit Wasser, mit Schwefelsäure oder mit Alkalien in Karbonsäuren über:

$$\underset{\text{(Benzotrichlorid)}}{C_6H_5.CCl_3} + 2H_2O = 3HCl + \underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO_2H}.$$

Hierbei bildet sich aller Wahrscheinlichkeit nach zuerst der unbeständige dreiatomige Benzenylalkohol: $C_6H_5.C(OH)_3$, welcher in Wasser und Benzoësäure zerfällt:

$$C_6H_5.C(OH)_3 = H_2O + C_6H_5.C{<}^{O}_{OH}.$$

Verhalten. Wie alle übrigen Substanzen der Benzolreihe liefern die aromatischen Säuren mit Chlor, Brom, Jod und Jodsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure Substitutionsprodukte. Dieselben bieten jedoch nichts Eigenthümliches und können hier übergangen werden.

Sehr wichtig sind jedoch diejenigen Metamorphosen, welche die aromatischen Säuren durch Veränderung der Karboxylgruppe erleiden können. Diese Umwandlungen ergeben sich schon aus der Konstitution dieser Gruppe:

$$CO_2.H = CO.OH = C{<}^{O}_{OH}.$$

Man erkennt, dass je nachdem in dieser Gruppe entweder das Wasserstoffatom, oder die Hydroxylgruppe, oder das mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom, oder gleichzeitig O und

[1]) Vergl. besonders J. pr. (1874) N. F. **10**, 89. — [2]) Ber. (1880) **13**, 930. — [3]) Ber. (1876) **9**, 1285; (1877) **10**, 2185. — [4]) Ber. (1869) **2**, 81.

OH durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten werden, zahlreiche Abkömmlinge der aromatischen Säuren — wie der organischen Säuren überhaupt — gebildet werden müssen.

1. Das Wasserstoffatom in der Karboxylgruppe lässt sich leicht durch Metalle, Alkoholradikale oder Säureradikale vertreten, und man erhält so Salze oder Aether der aromatischen Säuren oder Säureanhydride:

$C_6H_5.CO_2.K$, (Benzoësaures Kalium) $C_6H_4(CH_3)CO_2.CH_3$, (Toluylsäuremethyläther) $C_6H_5.COO.CO.C_6H_5$. (Benzoësäureanhydrid)

Die Darstellung der Salze aromatischer Säuren bietet nichts Eigenthümliches. Die Salze der Alkalien werden durch Auflösen der Säuren in wässerigen Lösungen der kohlensauren oder kaustischen Alkalien erhalten und sind in Wasser meistens leicht, in Alkohol schwerer löslich. Sie bilden gewöhnlich das Ausgangsmaterial für die Salze der schweren Metalle. Die Salze sind oft ein geeignetes Hülfsmittel, um aromatische Säuren zu reinigen oder eine Säure von anderen mit sonst ähnlichen Eigenschaften begabten oder isomeren Verbindungen zu trennen. Z. B. lassen sich die drei Nitrobenzoësäuren, welche bei der Nitrirung von Benzoësäure gebildet werden, mit Hülfe ihrer Barytsalze leicht von einander scheiden, während die freien Säuren nur schwierig und unvollständig trennbar sind. Dasselbe gilt für die öfters gleichzeitig entstehenden isomeren Dikarbonsäuren des Benzols: Isophtalsäure und Terephtalsäure, welche ebenfalls durch ihre Barytsalze leicht trennbar sind.

Die Aether[1]) der aromatischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkoholen auf die Säuren in Gegenwart wasserentziehender Mittel, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid etc. Sie bilden sich auch beim Behandeln der Alkohole mit Säurechloriden oder Säureanhydriden unter Abspaltung von Salzsäure resp. Wasser:

$$C_6H_5.COCl + C_2H_5.OH = HCl + C_6H_5.COO.C_2H_5,$$
$$(C_6H_5.CO)_2O + 2\,C_2H_5.OH = H_2O + 2\,C_6H_5.COO.C_2H_5.$$

Säureanhydride werden aus einbasischen Säuren durch Behandlung von Salzen[2]) mit Säurechloriden, oder oft schon mit wasserentziehenden Mitteln (z. B. Acetylchlorid, Phosgen etc.) dargestellt:

$C_6H_5.CO.ONa + C_6H_5.COCl = NaCl + (C_6H_5.CO)_2O.$
(Benzoësaures Natrium) (Benzoylchlorid) (Benzoësäureanhydrid)

Zwei- und mehrbasische Säuren zerfallen öfters schon beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O.$$
(Phtalsäure) (Phtalsäureanhydrid)

[1]) Ueber die Aetherbildung vergl. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, 3, 396. — [2]) Lachowiz, Ber. (1884) 17, 1281 hat neuerdings salpetersaures Blei angewendet.

2. Die Hydroxylgruppe der aromatischen Säuren lässt sich durch Wasserstoff, Halogenatome (Cl, Br, J), ferner durch den Schwefelwasserstoffrest SH, den Amidrest NH_2 und dessen Abkömmlinge oder endlich durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzen. In dem ersten Falle entstehen Aldehyde, in dem zweiten Säurechloride, Säurebromide und Säurejodide, in dem dritten Thiosäuren, in dem vierten Falle Amide und deren Abkömmlinge, in dem letzten endlich Ketone resp. Doppelketone. Z. B. erhält man aus Benzoësäure, $C_6H_5.CO.OH$:

Benzaldehyd	$C_6H_5.CO.H$,
Benzoylchlorid	$C_6H_5.CO.Cl$,
Thiobenzoësäure	$C_6H_5.CO.SH$,
Benzamid	$C_6H_5.CO.NH_2$,
Hippursäure	$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$,
Acetophenon	$C_6H_5.CO.CH_3$,
Benzil	$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

Was die Bildung und Darstellung dieser einzelnen Verwandlungsprodukte anbetrifft, so sei hier Folgendes bemerkt.

Die Aldehyde entstehen bei der Reduktion aromatischer Säuren mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung, oder wenn man die Säuren in Dampfform über erhitzten Zinkstaub leitet:

$$\underset{\text{(Benzoësäure)}}{C_6H_5.CO.OH} + H_2 = \underset{\text{(Benzaldehyd)}}{C_6H_5.CO.H} + H_2O.$$

Säurechloride oder Säurebromide werden bei der Destillation der Säuren oder deren Salze mit Chloriden resp. Bromiden des Phosphors erhalten [Cahours[1])]:

$$C_6H_5.CO.OH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_5.CO.Cl.$$

Jodkalium führt dieselben in Säurejodide über [Liebig und Wöhler[2])]:

$$C_6H_5.CO.Cl + KJ = KCl + C_6H_5.CO.J.$$

In entsprechender Weise wurde von Borodine[3]) Benzoylfluorid aus Benzoylchlorid und Fluorkalium erhalten. Aus Benzoylchlorid und Cyanquecksilber wird Benzoylcyanid: $C_6H_5.CO.CN$, erhalten. Mit Schwefelalkalien entstehen aus Säurechloriden Thiosäuren. Die Amide[4]) aromatischer Säuren entstehen meistens schon, wenn man die Ammoniaksalze der Säuren destillirt:

$$C_6H_5.COO.NH_4 = H_2O + C_6H_5.CO.NH_2.$$

Sie werden ferner bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Ammoniak gebildet:

$$C_6H_5.CO.Cl + NH_3 = HCl + C_6H_5.CO.NH_2.$$

Wendet man an Stelle von Ammoniak substituirte Ammoniake an, so erhält man in analoger Weise substituirte Amide:

$$C_6H_5.CO.Cl + NH_2.C_6H_5 = HCl + C_6H_5.CO.NH.C_6H_5.$$

---

[1]) Ann. (1846) **60**, 254; (1849) **70**, 39. — [2]) Ann. (1832) **3**, 266. — [3]) Ann. (1863) **126**, 58. — [4]) Vergl. Ber. (1882) **15**, 977; (1883) **16**, 1199; (1885) **18**, 355.

Ketone werden aus aromatischen Säuren nach den im vorigen Kapitel angegebenen Methoden erzeugt.

3. Solche Derivate aromatischer Säuren, in welchen das mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom in der Karboxylgruppe durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt ist, sind bisher wenige dargestellt worden. Zu diesen ist z. B. die Thiobenzoylsäure: $C_6H_5.CS.OH$, zu rechnen, welche bei der Oxydation von Benzylensulfid: $C_6H_5.CS.H$, mit Salpetersäure erhalten wird.

4. Diejenigen Abkömmlinge aromatischer Säuren hingegen, in welchen sowohl das einzelne Sauerstoffatom als auch die Hydroxylgruppe durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten sind, wurden in grosser Anzahl gewonnen und verhältnissmässig ausführlich untersucht. Besondere Wichtigkeit haben die Trichloride: $R.CCl_3$, und die Nitrile: $R.CN$, erlangt.

Derartige Verbindungen sind besonders aus der leicht zugänglichen Benzoësäure, der einfachsten und am besten untersuchten aromatischen Säure, dargestellt worden. Man erhält aus derselben:

Benzotrichlorid . . .	$C_6H_5.CCl_3$,
Dithiobenzoësäure . . .	$C_6H_5.CS.SH$,
Thiobenzamid	$C_6H_5.CS.NH_2$,
Thiobenzanilid	$C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$,
Benzamidin	$C_6H_5.CNH.NH_2$,
Benzonitril	$C_6H_5.CN$.

Die Trichloride von der Art des Benzotrichlorids werden gewonnen, wenn man die Säurechloride mit Fünffachchlorphosphor behandelt:

$$C_6H_5.COCl + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_5.CCl_3.$$

Sie entstehen jedoch einfacher bei der Einwirkung von Chlor auf fettaromatische Kohlenwasserstoffe, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen, im Sonnenlicht resp. in der Hitze:

$$C_6H_5.CH_3 + 3Cl_2 = 3HCl + C_6H_5.CCl_3.$$

Beim Erhitzen mit Wasser, Schwefelsäure oder mit Alkalien werden die Trichloride in die aromatischen Säuren verwandelt:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = 3HCl + C_6H_5.CO.OH.$$

Amine erzeugen mit Trichloriden substituirte Amidine:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} + 3HCl.$$

Bei der Zersetzung des Benzotrichlorids mit Wasser müsste man eigentlich nicht Benzoësäure, sondern den dreiatomigen Benzenylalkohol: $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$, zu erhalten erwarten. Derselbe ist jedoch überhaupt noch nicht dargestellt worden, und scheint auch im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern geht sofort unter Austritt von Wasser in sein Anhydrid:

die Benzoësäure, über, $[C_6H_5.C(OH)_3 - H_2O = C_6H_5.CO.OH]$. Indessen kennt man Aether dieses Alkohols und zwar den Benzenyltriäthyläther: $C_6H_5.C(O.C_2H_5)_3$, und das Benzenyltriacetat: $C_6H_5.C(O.C_2H_3O)_3$, welche bei der Einwirkung von Natriumäthylat, resp. essigsaurem Silber, auf Benzotrichlorid gebildet werden.

Ebensowenig scheint eine Verbindung $C_6H_5.C(NH.C_6H_5)_3$, welche aus Anilin und Benzotrichlorid entstehen könnte, Beständigkeit zu besitzen, da bei dieser Reaktion sofort Diphenylbenzamidin gebildet wird:

$$\left[C_6H_5.C(NH.C_6H_5)_3 = C_6H_5.C\begin{matrix}N.C_6H_5\\ \diagup\!\diagdown\\ NH.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH_2\right].$$

Die Nitrile der aromatischen Säuren entstehen bei der Behandlung von Amiden mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchlorid, Schwefelphosphor, gebranntem Kalk etc. und bilden sich daher auch öfters schon bei der Destillation der Ammoniaksalze der Säuren für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln. Umgekehrt gehen die Nitrile unter Aufnahme von Wasser beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zunächst in Amide und dann in die Säuren über:

$$C_6H_5.CO.O.NH_4 \rightleftarrows H_2O \qquad C_6H_5.CO.NH_2 \qquad H_2O \rightleftarrows C_6H_5.CN.$$

(Benzoësaures Ammoniak) (Benzamid) (Benzonitril)

Sie entstehen ferner durch molekulare Umlagerung beim Erhitzen der isomeren Isonitrile: $R.N{\equiv}C$, auf eine höhere Temperatur und werden daher auch gebildet, wenn man die aus den primären Monaminen darstellbaren Senföle: $R.N{=}C{=}S$, durch Erhitzen mit Kupferpulver entschwefelt. Man besitzt also durch diese Reaktion einen Weg, die Amidogruppe der primären Monamine durch die Karboxylgruppe zu ersetzen [Weith[1]), A. W. Hofmann[2])]. Eine andere wichtige Bildungsweise der Nitrile ist ihre Entstehung aus den Sulfosäuren durch Destillation der Salze derselben mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz [Merz[3])].

Nitrile entstehen ferner, wenn man die Phosphorsäureäther der Phenole mit Cyankalium resp. Blutlaugensalz erhitzt. [Scrugham[4]), Merz[5])]. Letts[6]) erhielt Benzonitril durch Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodankalium. Nach Krüss[7]) erhält man eine bessere Ausbeute, wenn man die organische Säure mit Rhodanblei erhitzt. Auch Cyankupfer[8]) liefert mit Diazoverbindungen Nitrile.

5. Endlich kann man auch die Karboxylgruppe der aromatischen Säuren durch Wasserstoff ersetzen. Es geschieht dieses bei dem Erhitzen der Säuren mit Kalkhydrat oder Natronkalk. Dikarbonsäuren gehen hierbei öfters zunächst in Monokarbonsäuren über. Aus nicht substituirten aromatischen Säuren entstehen Kohlenwasserstoffe, aus Oxysäuren Phenole, aus Amidosäuren Basen:

---

[1]) Ber. (1873) **6**, 212, 418; (1874) **7**, 722, 1017; vergl. Ber. (1885) **18**, 1001. — [2]) Ber. (1874) **7**, 523, 816, 1020. — [3]) Zeitschr. f. Chem. (1886) N. F. **4**, 34; (1869) N. F. **5**, 70. — [4]) Jahresb. 1854, 605. — [5]) Ber. (1883) **16**. 512. — [6]) Ber. (1872) **5**, 669; (1873) **6**, 111. — [7]) Ber. (1884) **17**, 1767. — [8]) (1884) **17**, 2653.

$C_6H_5.CO_2H + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_6,$
$C_6H_4(CO_2H)_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_5.CO_2H,$
$C_6H_4(CO_2H)_2 + 2\,Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O + C_6H_6,$
$C_6H_4(OH)CO_2H + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_5.OH,$
$C_6H_4(NH_2)CO_2H + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O + C_6H_5.NH_2.$

B. Specielle Beschreibung der wichtigsten aromatischen Säuren.

Benzoësäure: $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO.OH =$

Die Benzoësäure wurde schon 1608 von Blaise de Vigenère im Benzoëharz entdeckt und als Benzoëblumen in seinem *Traité du feu et du sel* erwähnt. Ihre Darstellung aus Benzoëharz beschrieb 1755 Scheele. Derselbe lehrte sie auch 1785 aus Harn gewinnen. Letzteres Verfahren war schon einige Jahre früher (1776) von Rouelle angewendet worden. Ihre Zusammensetzung wurde jedoch erst 1832 durch Liebig und Wöhler[1]) festgestellt. Diese nahmen in ihr und ihren Abkömmlingen das Radikal Benzoyl: C_7H_5O, an. Mitscherlich[2]) betrachtete sie 1834 als ein Kohlensäurederivat des Benzols. Seit dieser Zeit ist die Benzoësäure bis in die neueste Zeit, wie keine andere organische Säure, ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[3]) gewesen, welche für die theoretische Chemie grosse Wichtigkeit besitzen. Die Benzoësäure findet sich in verschiedenen Harzen und Balsamen, namentlich in der Benzoë, ferner in ätherischen Oelen und ist auch sonst im Pflanzenreich häufig anzutreffen, so z. B. in verschiedenen Wiesengräsern, im Waldmeister, in den Preisselbeeren etc. Aus den Gräsern geht sie in die Thierkörper der Pflanzenfresser über und wird in den Nieren in Hippursäure umgewandelt, welche letztere im Harn austritt. Künstlich kann die Benzoësäure auf verschiedenen Wegen gewonnen werden. Es sei hier nur angeführt, dass sie durch Oxydation von Toluol und derjenigen dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Ann. (1832) 3, 249. — [2]) Ibid. (1834) 9, 39. — [3]) Vergl. die Beschreibung der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie (1880) 3, 381 bis 694; Chemie der Benzolderivate (1880) 2, 131 bis 144.

und deren Derivate erhalten werden kann, welche neben dem Phenylrest nur eine Seitenkette besitzen. Sie entsteht demnach aus Benzylchlorid, Aethylbenzol, Zimmtsäure etc. Synthetisch kann sie aus Benzol erhalten werden, wenn man dasselbe in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlensäure behandelt. Im Steinkohlentheer wurde sie von H. E. Schulze[1]) entdeckt.

Darstellung. Die Benzoësäure wurde früher aus Benzoëharz oder der Hippursäure des Harns dargestellt. Heute wird der grösste Theil der Benzoësäure künstlich aus Toluol und zwar entweder aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid oder Abfällen von der Darstellung dieser Chloride, des Benzaldehyds oder der Zimmtsäure gewonnen. Es sind folgende Methoden zur Anwendung gekommen oder in Vorschlag gebracht worden.

1. Aus Benzoëharz wird die Benzoësäure entweder durch direkte Sublimation oder auf nassem Wege (Auskochen mit Kalk oder Essigsäure) bereitet. 2. Um sie aus Harn (Pferde- oder Rinderharn) zu gewinnen, lässt man denselben einige Tage faulen, wodurch die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll etc. zerfällt, klärt ihn mit Kalkmilch, dampft das Kalksalz ein und zersetzt dasselbe mit Salzsäure. Oder man fällt nach dem Klären den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure und die Benzoësäure mit Eisenchlorid als Eisensalz aus, filtrirt das letztere ab und zersetzt es durch Salzsäure. 3. Die von Lunge und Petri[2]) vorgeschlagene Methode, Benzylchlorid (1 Thl.) durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (3 Thle. von 35° B. und 2 Thle. Wasser) am Rückflusskühler, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorid verschwunden ist, darzustellen, ist nach A. v. Rad[3]) für eine fabrikmässige Gewinnung nicht brauchbar. 4. Hingegen gelingt es nach v. Rad leicht auch im Grossen Benzotrichlorid durch Zersetzen mit Wasser unter Druck in Benzoësäure überzuführen, es ist jedoch nicht leicht reines Benzotrichlorid zu erhalten. Es bilden sich ausserdem immer gechlorte Benzoësäuren, welche von der Anwesenheit gechlorter Benzotrichloride herrühren. A. v. Rad giebt ausserdem an, dass die von Fr. Jenssen[4]) vorgeschlagene Zersetzung des Benzotrichlorids mit Schwefelsäure theurer als sein Verfahren ist. J. F. Espenschied[5]) empfahl zur Darstellung von Benzoësäure Benzotrichlorid mit Kalkmilch oder mit Aetzlauge und Schlämmkreide oder schwefelsaurem Baryt oder Barytwasser und fein vertheilten unlöslichen Substanzen in eisernen Kesseln mit Rückflusskühler zu kochen. Durch dergleichen Zusätze werden mit dem Chlorid Emulsionen erhalten und wohl dadurch eine höhere Temperatur erzielt, bei welcher das Chlorid leichter in Benzoësäure übergeht. Nach E. Jacobsen[6]) erhält man beim Erwärmen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Eisessig, der mit einigen Procenten Chlorzink versetzt ist, auf dem Wasserbade Acetylchlorid und Benzoësäure. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgezogen und liefert auf Zusatz von Salzsäure Benzoësäure. Die Hälfte der Essigsäure kann auch durch Zinkacetat ersetzt werden, um die Entwickelung von Salzsäure zu

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 615. — [2]) Ber. (1877) **10**, 1275. — [3]) Dingl. pol. J. **231**, 538. — [4]) D. R.-P. Nr. 6685 vom 30. Oktober 1878; erloschen. — [5]) D. R.-P. A. 47187; ausgelegt den 2. Juni 1881; vergl. Patentblatt 1881, Nr. 23; das Patent wurde versagt; vergl. Patentblatt 1881, Nr. 49. — [6]) D. R.-P. Nr. 11494 vom 7. December 1879 und D. R.-P. Nr. 13127 vom 25. Mai 1880. Chem. Ind. (1880) **3**, 384; (1881) **4**, 202; beide Patente sind erloschen.

vermeiden, welche das gebildete Acetylchlorid mit fortreisst. An Stelle der Essigsäure kann auch Essigäther dienen, die Zinksalze können durch andere Metallverbindungen vertreten werden.

Eigenschaften. Die Benzoësäure ist ziemlich schwer (in circa 500 Thln. bei 10°) in kaltem, leichter in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

100 Thle. Wasser	bei	25°	lösen	0,3	Thle. Benzoësäure,
	bei	100°	„	5,0	„ „
100 Thle. Alkohol	bei	15°	„	46,68	„ „
	bei	78°	„	93,36	„ „
100 Thle. Aether	bei	15°	„	31,35	„ „

Sie bildet lange, biegsame, undurchsichtige Nadeln, welche bei 120° schmelzen und bei 250° destilliren, aber schon weit unter ihrem Siedepunkte sublimiren.

Die reine Benzoësäure schmilzt nicht unter kochendem Wasser; kleine Verunreinigungen [1]) ertheilen ihr jedoch die Eigenschaft, unter Wasser zu schmelzen, machen sie ausserdem in Wasser leichter löslich und veranlassen die Bildung kleinerer Krystalle. So wird die aus rohem Benzotrichlorid dargestellte, mit Chlorbenzoësäuren verunreinigte Säure nicht in den schönen, spiessigen Krystallen der Harnbenzoësäure, sondern meistens als eine leichte, blätterige Krystallmasse erhalten.

Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig (1 g destillirt mit 2 l Wasser). Diese Methode ist sehr geeignet, sie von anderen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanzen zu befreien und in reinem Zustande zu erhalten. In einigen Fällen empfiehlt es sich auch, die verunreinigte Benzoësäure durch Kochen mit übermangansaurem Kalium zu reinigen.

Die Dämpfe der sublimirenden oder mit Wasser destillirenden Säure reizen zum Husten.

Wird die Benzoësäure mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk destillirt, so liefert sie Benzol und Kohlensäure. Oxydationsmittel greifen die Benzoësäure nur schwierig an. Carius [2]) erhielt bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure Kohlensäure, Ameisensäure und geringe Mengen von Phtalsäure, Oudemans [3]) auch Terephtalsäure. Durch Reduktion der Benzoësäure entsteht zuerst Benzaldehyd, z. B. beim Ueberleiten von Benzoësäuredampf über

---

[1]) Vergl. über die sogenannte Salylsäure: Kolbe und Lautemann, Ann. (1860) **115**, 187; Kekulé, ibid. (1861) **117**, 159; Griess, ibid. (1861) **117**, 34; Reichenbach und Beilstein, ibid. (1864) **132**, 309; Kolbe, J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 151. — [2]) Ann. (1868) **148**, 50; Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 505. — [3]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 84.

erhitzten Zinkstaub [Baeyer[1])], bei weiter gehender Einwirkung eines Reduktionsmittels, z. B. des Natriumamalgams[2]), bildet sich Benzylalkohol, ausserdem ein Körper $C_{14}H_{14}O_2$ und Benzoleïnsäure: $C_7H_{10}O_2$.

Durch schmelzendes Kali[3]) wird die Benzoësäure in einige Oxysäuren und Diphenylkarbonsäuren umgewandelt. Aus Benzoësäure und Phosphorsuperchlorid entstehen Benzoylchlorid[4]), Salzsäure und Phosphoroxychlorid:

$$C_6H_5.CO.OH + PCl_5 = C_6H_5.COCl + HCl + POCl_3.$$

Wird Benzoësäure mit Schwefelcyankalium oder besser mit Rhodanblei destillirt, so wird Benzonitril erhalten. Beim Erhitzen von Benzoësäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während einiger Stunden auf 180 bis 200° entsteht nach Kollarits und Merz[5]) Benzophenon: $C_6H_5.CO.C_6H_5$, mit Dimethylanilin erhielt O. Fischer[6]) unter denselben Bedingungen Benzoyldimethylanilin: $C_6H_5.CO.C_6H_4N(CH_3)_2$.

Chlor, Chlorgemische oder Brom wirken substituirend auf Benzoësäure ein und erzeugen gechlorte und gebromte Benzoësäuren. Jod und Jodsäure bilden Jodbenzoësäure. Durch Chromhyperfluorid[7]) wird sie in die bei 232° schmelzende Difluorbenzoësäure umgewandelt. Starke Salpetersäure, ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salpeter und Schwefelsäure führt die Benzoësäure in Nitrobenzoësäuren über.

Wird Benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht Sulfobenzoësäure. Bei allen diesen Reaktionen findet der Eintritt des Chlors, Broms, Jods und der Sulfogruppe zunächst vorwiegend an der Metastelle statt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben aber auch Ortho-nitrobenzoësäure (22 bis 25 Proc.) und wenig (2 Proc.) Para-nitrobenzoësäure.

Verwendung. Der grösste Theil der Benzoësäure dient zur Darstellung von Anilinblau. Sie wird ferner zu medicinischen Zwecken verwendet und zwar kommt hierbei fast ausschliesslich die aus Harz gewonnene Benzoësäure in Anwendung, welcher wegen eines beigemengten flüchtigen Oels der Vorrang eingeräumt wird, Pietro Toninetti[8]) empfahl sie zur Konservirung anatomischer

---

[1]) Ann. (1866) **140**, 295. — [2]) Kolbe, ibid. (1861) **118**, 122; Herrmann, ibid. (1864) **132**, 75. — [3]) Ber. (1883) **16**, 419. — [4]) Cahours, Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**, 334. — [5]) Ber. (1872) **5**, 447. — [6]) Ibid. (1877) **10**, 958; Ann. (1881) **206**, 88. — [7]) Ber. (1885) **18**, 1993. — [8]) D. R.-P. Nr. 590 vom 31. Juli 1877.

Präparate und zwar in einer Lösung von gleichen Theilen Aether und der 20fachen Menge Spiritus. Auch soll sie zu Tabaksaucen und als Mordant in der Zeugdruckerei benutzt werden.

Handelsprodukt und Prüfung. Die im Handel vorkommende Benzoësäure enthält häufig, wenn sie aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid dargestellt ist, Chlorbenzoësäure. Auf Chlor prüft man durch Glühen der Säure mit einem Stückchen Natrium. Grössere Mengen von Chlorbenzoësäure sollen bei der Anilinblaudarstellung schädlich wirken. Die zu untersuchende Säure muss ferner den richtigen Schmelzpunkt besitzen und sich in kochendem Wasser leicht und ohne Rückstand lösen. Zur Bestimmung wird sie in Normalnatronlauge gelöst und mit Normalsäure austitrirt.

Salze und Aether der Benzoësäure.

Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche leicht in wässeriger Lösung die Karbonate zersetzt und Salze liefert, die in Wasser und Alkohol meistens löslich sind. Das Ammoniaksalz: $C_6H_5.CO_2.NH_4$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen Krystallen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Kalisalz: $C_6H_5.CO_2K + 3H_2O$, bildet verwitternde Blättchen; das benzoësaure Natrium: $C_6H_5.CO_2Na + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in verwitternden Nadeln, welche in 13 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Es wird seit einiger Zeit als Mittel gegen Tuberkulose (Inhalation) vorgeschlagen. Das Kalksalz: $(C_6H_5.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in 29 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen verwitternden Nadeln. Bei der trocknen Destillation geht es in Benzophenon: $C_6H_5.CO.C_6H_5$, über, mit ameisensaurem Kalk gemengt und destillirt liefert es Benzaldehyd, mit essigsaurem Kalk Acetophenon. Das benzoësaure Eisen ist ein voluminöser, fleischfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher auf Zusatz von Eisenchlorid zu einem löslichen benzoësauren Salz abgeschieden wird. Es dient in der Analyse zur Erkennung der Benzoësäure. Die Lösung der freien Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt. Das benzoësaure Blei wird nicht aus den Lösungen der freien Säure, wohl aber aus den der benzoësauren Alkalien auf Zusatz von essigsaurem Blei als weisser, flockiger, in einem Ueberschuss der Bleilösung löslicher Niederschlag ausgeschieden.

Von den zahlreich dargestellten Aethern der Benzoësäure, welche auch öfters als Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen, Oxysäuren etc. bezeichnet werden, mögen hier folgende Erwähnung finden.

Benzoësäuremethyläther: $C_6H_5.CO.OCH_3$, entsteht bei dem Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung von Benzoësäure oder auch durch Destillation von Methylalkohol (1 Thl.) mit Benzoësäure (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Er bildet eine angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, welche bei 198,5° siedet.

Benzoësäureäthyläther: $C_6H_5.CO.OC_2H_5$, wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid oder Benzoësäure

und Schwefelsäure auf Aethylalkohol erhalten und ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol oder Aether mischbare, angenehm riechende Flüssigkeit, von 1,05 specif. Gew. bei 16°, welche nach Linnemann bei 211,16° siedet. Mit den Wasserdämpfen ist es so reichlich flüchtig, dass 1 Vol. des Aethers mit 5,8 Vol. Wasser destillirt.

Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5.CO.OC_6H_5$, entsteht leicht, wenn man Phenol und Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in langen, glänzenden, bei 71° schmelzenden Säulen.

Benzoylchlorid: $C_6H_5.COCl$.

Es wurde zuerst 1832 von Liebig und Wöhler[1]) durch Einleiten von Chlor in Bittermandelöl gewonnen, später (1846) von Cahours[2]) durch Behandeln von Benzoësäure mit Fünffachchlorphosphor dargestellt. Die letztere Methode ist zur Bereitung des Benzoylchlorids am geeignetsten.

Man erhitzt 122 Thle. Benzoësäure mit 209 Thln. Fünffachchlorphosphor und trennt durch Fraktioniren das entstandene Phosphoroxychlorid von dem Benzoylchlorid, welches man durch Destillation über etwas benzoësaures Salz von dem anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit.

Das Benzoylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem Geruch, welche bei 198,5° siedet. Es sinkt, in Wasser gegossen, anfangs unter und zersetzt sich dann langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Salzsäure und Benzoësäure. Mit Alkohol, selbst verdünntem, bildet es den durch seinen Geruch leicht kenntlichen Benzoësäureäthyläther und ist daher nach Berthelot[3]) sehr geeignet, um kleine Mengen Alkohol nachzuweisen. Wird Benzoylchlorid mit benzoësaurem Natrium erwärmt, so liefert es Benzoësäureanhydrid. Ammoniak verwandelt es in Benzamid, Anilin in Benzanilid.

Das Benzoylchlorid ist neben dem unten erwähnten Benzoësäureanhydrid das geeignetste Mittel, um die Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen einzuführen und so Benzoësäureäther, Benzamide und überhaupt Benzoylverbindungen zu erzeugen.

Von Phosphorsuperchlorid wird Benzoylchlorid in Benzotrichlorid umgewandelt. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohr auf 150 bis 180° wird Dimethylamidodibenzoylbenzol[4]): $C_6H_3\begin{cases}N.(CH_3)_2\\(C_6H_5.CO),\\(C_6H_5.CO)\end{cases}$

[1]) Ann. (1832) 3, 262. — [2]) Ibid. (1846) 60, 255. — [3]) Chem. Centr. f. 1871, 584. — [4]) Michler und Dupertuis, Ber. (1876) 9, 1901.

hervorgebracht. Versetzt man jedoch ein Gemenge von Benzoylchlorid (1 Thl.) und Dimethylanilin (2 Thln.) mit Chlorzink ($^1/_2$ Thl.) und erhitzt dasselbe auf dem Wasserbade, so entsteht Monobenzoyldimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}N.(CH_3)_2\\(C_6H_5.CO)\end{cases}$, Malachitgrün und Tetramethyldiamidotriphenylmethan [1]).

Benzoësäureanhydrid: $C_{14}H_{10}O_3 = (C_6H_5.CO)_2O$,

wurde zuerst 1852 von Gerhardt [2]) dargestellt.

Es entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natrium (auch in Gegenwart von Phosgen, D. R.-P. Nr. 29669), wasserfreie Oxalsäure [Anschütz [3])], salpetersaures Blei [4]) oder oxalsaures Kalium oder beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid (1 Thl.) mit benzoësaurem Natrium (6 Thln.) auf 150°, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Es bildet schiefe, rhombische, bei 42° schmelzende Prismen, welche bei 360° (Thermometer ganz im Dampf) destilliren. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich, von Wasser wird es allmälig in Benzoësäure verwandelt. Gegen Alkohole, Phenole, Ammoniak und substituirte Ammoniake verhält es sich wie Benzoylchlorid.

Benzamid: $C_6H_5.CO.NH_2$. Das Benzamid entsteht bei der Einwirkung von Benzoësäureäther, Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet Krystalle, die bei 128° schmelzen und bei ca. 290° fast unzersetzt sieden. Beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure geht es in Benzoësäure über. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid oder anderen wasserentziehenden Mitteln behandelt, so entsteht Benzonitril.

Benzanilid: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 163° schmelzen.

Benzoylamidoessigsäure, Hippursäure [5]): $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$.

Diese Säure ist ein normaler Bestandtheil des Harns der grasfressenden Thiere, der Kühe, Pferde, Kameele, Elephanten etc. und entsteht im Organismus (in den Nieren) derselben aus der in den Wiesenkräutern vorkommenden Benzoësäure oder Chinasäure. Ochsenharn enthält 2,1 bis 2,7 Proc., Kuhharn 1,3 Proc., Pferdeharn 0,38 Proc. Sie kann künstlich durch Erhitzen von

---

[1]) E. und O. Fischer, ibid. (1878) **11**, 952; (1879) **12**, 797, 1691. — [2]) Ann. (1852) **82**, 127; (1853) **87**, 57, 163. — [3]) Ber. (1877) **10**, 1882. — [4]) Ber. (1884) **17**, 1282. — [5]) Vergl. besonders Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 439.

Benzoylchlorid mit der Verbindung von Glycocoll und Zinkoxyd oder von Benzoësäure mit Amidoessigsäure erhalten werden.

Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und bildet farblose, bei 188,5° schmelzende Krystalle. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren oder bei der Fäulniss geht sie in Amidoessigsäure und Benzoësäure über. Hierauf ist die Darstellungsmethode der Benzoësäure aus Pferdeharn begründet.

Abkömmlinge der Benzoësäure, die durch Veränderung der Phenylgruppe entstanden sind.

Was die Bildung und das Verhalten der Derivate der Benzoësäure anbetrifft[1]), so ist dasselbe ganz dem analoger aromatischer Substanzen entsprechend. Chlor, Brom, Jod und Jodsäure erzeugen mit Benzoësäure halogensubstituirte Benzoësäuren. Salpetersäure bildet Nitrobenzoësäuren, Schwefelsäure Sulfobenzoësäuren. Aus den Nitrobenzoësäuren entstehen mit Reduktionsmitteln Azoxy-, Azo-, Hydrazobenzoësäuren und Amidobenzoësäuren. Aus letzteren können Diazo-, Diazo-amido- und Oxybenzoësäuren erhalten werden.

Nitrobenzoësäuren.

Die drei, der Theorie nach möglichen Modifikationen der Mononitrobenzoësäure sind bekannt. Sie entstehen gleichzeitig, wenn Benzoësäure mit Salpetersäure, resp. Salpeter und Schwefelsäure behandelt wird, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Als Hauptprodukt wird nämlich bei der Nitrirung der Benzoësäure die *m*-Nitrobenzoësäure gebildet; ca. 25 Proc. der Reaktionsprodukte sind *o*-Nitrobenzoësäure, während die *p*-Nitrobenzoësäure nur in sehr kleiner Menge (ca. 2 Proc.) entsteht. Die *o*-Nitrobenzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure werden geeigneter durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole dargestellt.

Darstellung der *m*-Nitrobenzoësäure. Ein Gemenge von 1 Thl. nach dem Schmelzen und Erstarren feingeriebener Benzoësäure und 2 Thln. feingeriebenem Salpeter wird in 3 bis 4 Thle. koncentrirte Schwefelsäure eingetragen und dann so lange erwärmt, bis das Gemisch der Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht oben schwimmt. Man lässt dann erkalten, hebt den festen Kuchen, der aus den Nitrobenzoësäuren besteht, ab, wäscht ihn mit Wasser und neutralisirt ihn in der 20fachen Menge siedenden Wassers

[1]) Vergl. des Verfassers Beschreibung der Substitutionsprodukte der Benzoësäure in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie (1880) **3**, 495; Chemie der Benzolderivate (1880) **2**, 245.

mit Barythydrat. Aus dem Filtrat krystallisirt der grösste Theil der *m*-Säure als Barytsalz aus. Die Mutterlauge wird zur Trockne gedampft und der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen. Dabei geht das leicht lösliche *o*-nitrobenzoësaure Baryum in Lösung, während der Rückstand die Barytsalze der *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure enthält. Löst man diesen Rückstand in der zwanzigfachen Menge Wasser auf und lässt die erhaltene Lösung erkalten, so krystallisirt *m*-nitrobenzoësaurer Baryt aus, während die Mutterlauge das Salz der *p*-Nitrobenzoësäure enthält. Die freien Säuren werden durch Salzsäure aus dem Barytsalze abgeschieden.

o-Nitrobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NO_2\end{cases}$,

ist bei 16,5° in 163 Thln. Wasser löslich und schmilzt bei 147°. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv süss.

m-Nitrobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]NO_2\end{cases}$,

löst sich bei 16,5° in 425 Thln., bei 100° in 10 Thln. Wasser. Sie schmilzt bei 140 bis 144°.

p-Nitrobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]NO_2\end{cases}$,

schmilzt bei 240°. Sie löst sich bei 17° in 1200 Thln. Wasser, bei 100° in 140 Thln.

Amidobenzoësäuren.

Die Mononitrobenzoësäuren gehen bei der Reduktion in Monoamidobenzoësäuren über.

o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NH_2\end{cases}$,

schmilzt bei 145°. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln.

m-Amidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]NH_2\end{cases}$,

ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in kleinen, bei 173 bis 174° schmelzenden Nadeln.

p-Amidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]NH_2\end{cases}$,

krystallisirt in Nadeln, die bei 186 bis 187° schmelzen.

Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$.

Diese Säure entsteht, wenn man *p*-Amidobenzoësäure in Alkohol mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt. Einfacher wird sie erhalten, wenn man Dimethylanilin mit Phosgen in der Kälte behandelt und das dabei erhaltene krystallinische Chlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[4]N(CH_3)_2\end{cases}$ durch Wasser zersetzt. Sie krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 235° schmelzenden Nadeln. Sie ist in Alkalien und Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich.

p-Diäthylamidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]N(C_2H_5)_2\end{cases}$,

wird am einfachsten durch Zersetzung ihres Chlorids, welches aus Phosgen und Diäthylanilin entsteht, gebildet. Sie schmilzt bei 188°. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen.

Sulfobenzoësäure[2]).

Durch Sulfuration von Benzoësäure entsteht als Hauptprodukt *m*-Sulfobenzoësäure, in kleinerer Menge wird gleichzeitig *p*-Sulfobenzoësäure gebildet. Diese Methode eignet sich demnach nur für die Darstellung der *m*-Verbindung. Auf anderem Wege erhält man die beiden isomeren Säuren. Wie bereits S. 495 erwähnt wurde, liefert das Toluol bei der Sulfuration alle drei Toluolsulfosäuren und zwar vorwiegend *o*- und *p*-Toluolsulfosäure. Durch Oxydation gelingt es, die letzteren in die entsprechenden Sulfobenzoësäuren umzuwandeln.

Von den drei Isomeren wird fabrikmässig nur die *o*-Verbindung für das Saccharin dargestellt, und genügt es daher hier nur diese eine Säure zu beschreiben.

---

[1]) Ber. (1876) **9**, 400, 1899, 1912. — [2]) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie III, 663.

o-Sulfobenzoësäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]SO_3H\end{cases}$.

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von *o*-Benzoylsulfamidid (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure auf 150° oder durch Behandeln der Diazoverbindung der Anthranilsäure mit schwefliger Säure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen, bei 240° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln. Durch Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Aetzkali oder Aetznatron entsteht Salicylsäure.

Das Barytsalz: $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

o-Sulfamidbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]SO_2.NH_2\end{cases}$.

Das Kaliumsalz dieser Säure wird durch Oxydation von *o*-Toluolsulfamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]SO_2.NH_2\end{cases}$, mit Kaliumpermanganat erhalten. Ihre Salze sind beständig; die freie Säure kann nicht dargestellt werden, da auf Zusatz von Salzsäure zu den Salzen der *o*-Sulfamidbenzoësäure sofort unter Abspaltung von Wasser das innere Anhydrid der Säure, das unten beschriebene *o*-Benzoylsulfamidid ausgeschieden wird.

Die Salze bilden in Wasser leicht lösliche, süss schmeckende Nadeln. Das Barytsalz enthält $4\frac{1}{2}$ Mol., das Magnesiasalz $6\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

C. Fahlberg und Adolf List haben neuerdings in Deutschland ein Patent[2]) auf ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der organischen Alkaloïde angemeldet. Auf diese Weise sollen angenehm schmeckende Alkaloïdpräparate dargestellt werden können.

o-Benzoylsulfamidid: $C_7H_5SO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]SO_2.NH\end{cases}$.

Synonima: Benzoësäuresulfimid, Anhydro-*o*-sulfamidbenzoësäure, Saccharin.

Das von Fahlberg[3]) entdeckte *o*-Benzoylsulfamidid, das innere Anhydrid der *o*-Sulfamidbenzoësäure, besitzt eine ausserordentliche Süssigkeit; es ist süsser als Rohrzucker. Fahlberg hat daher

---

[1]) Remsen, Ann. (1875) **178**, 293; Fahlberg und Remsen, Ber. (1879) **12**, 471; Böttinger, Ber. (1875) **8**, 376; Wiesinger, Ber. (1879) **12**, 1349. — [2]) P. A. F. 2613, angemeldet den 11. Januar 1886; Patentblatt 1886, Nr. 2. — [3]) Fahlberg und Remsen, Ber. (1879) **12**, 471.

versucht, diese Substanz unter dem Namen Saccharin in die Praxis als Surrogat für die Zuckerarten einzuführen. Das Saccharin soll auch antiseptische Eigenschaften besitzen. Die früher von Fahlberg und Remsen veröffentlichte Methode zur Darstellung des *o*-Benzoylsulfamidids gab nur schlechte Ausbeuten. Es wurden aus 1 kg Toluol nur 25 gr des Anhydrids erhalten. Fahlberg hat jedoch das Verfahren neuerdings derartig verbessert, dass er aus 1 kg Toluol $1^1/_2$ kg Saccharin darzustellen im Stande ist. Seine Methoden wurden durch zwei Patente [1]) geschützt, welche in Folgendem der Beschreibung zu Grunde gelegt sind.

Darstellung. a) Nach D. R.-P. Nr. 35211 (vom 16. August 1884 ab). Toluol wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure unter andauerndem Rühren bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, so lange behandelt, bis das Toluol verschwunden ist. Man lässt das Gemisch in kaltes Wasser fliessen, stumpft mit Kreide ab, filtrirt vom Gyps ab und führt das Kalksalz mit Soda in das Natronsalz über. Das letztere wird zur Trockne gedampft; es enthält 40 bis 50 Proc. *o*-Toluolsulfosäure; der Rest besteht wesentlich aus dem Salz der *p*-Säure. Das Gemisch der beiden Natronsalze wird mit Phosphortrichlorid gemengt und unter beständigem Umrühren mit Chlor bei einer Temperatur behandelt, welche hart unterhalb des Siedepunktes des Phosphoroxychlorids liegt. Letzteres wird nach Beendigung der Reaktion abdestillirt. Der Rückstand wird hierauf abgekühlt und in einer Centrifuge ausgeschleudert. Dabei bleibt das feste *p*-Toluolsulfochlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[4]SO_2Cl\end{matrix}\right.$, zurück, während das flüssige *o*-Toluolsulfochlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]SO_2Cl\end{matrix}\right.$, abläuft. Letzteres wird mit kohlensaurem Ammoniak in das *o*-Toluolsulfamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]SO_2.NH_2\end{matrix}\right.$, umgewandelt. Die Ausbeute ist quantitativ. Von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak wird es durch Waschen mit Wasser getrennt. Das *o*-Toluolsulfamid wird hierauf in eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat eingetragen, und die Oxydation durch vorsichtigen Zusatz von Säuren so geleitet, dass die Lösung stets neutral bleibt. Auf diese Weise wird die Bildung der *o*-Sulfobenzoësäure vermieden, welche bei alkalischer Oxydation auftritt.

Die auf die Darstellung des Saccharins bezüglichen Patentansprüche lauten: 1) Die Anwendung von gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur unterhalb des Wassersiedepunktes unter starkem Rühren, zur Ueberführung des Toluols, beziehungsweise der Substitutionsprodukte des Benzols und seiner Homologen in die Monosulfosäuren behufs Erzeugung von wesentlich Orthosulfosäuren. 2) Die Anwendung von gasförmigem Chlor bei Gegenwart von Phosphortrichlorid unterhalb der Siedetemperatur des Phosphoroxychlorids zur Umwandlung der beiden isomeren Sulfosäuren in die entsprechenden Sulfochloride. 3) Die Anwendung von trockenem Ammoniumkarbonat beziehungsweise von gasförmigem Ammoniak zur Ueberführung des Orthosulfochlorids in das Orthosulfamid. 4) Die Oxydation des Orthosulfamids in stets neutral gehaltener Oxydationsmischung.

---

[1]) Die Patente sind auf Dr. C. Fahlberg in New-York und die Erben des Kaufmanns Adolf List in Leipzig eingetragen.

b) Nach D. R.-P. Nr. 35717 (vom 16. August 1884 ab). Das Gemenge der Toluolsulfosäuren wird oxydirt, wodurch wesentlich ein Gemisch aus gleichen Theilen *o*-Sulfobenzoësäure und *p*-Sulfobenzoësäure gebildet wird. Man führt diese Säuren in die Alkalisalze über und behandelt letztere mit Phosphortrichlorid und Chlor, wobei die entsprechenden Dichloride: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CO.Cl\ SO_2.Cl$ und $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}CO.Cl\ SO_2.Cl$, entstehen. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids trägt man in das Gemisch der Chloride die berechnete Menge kohlensaures Ammoniak ein und erwärmt unter Umrühren. Dabei entstehen Salmiak, *p*-Sulfamidbenzamid: $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}CO.NH_2\ SO_2.NH_2$, und *o*-Sulfaminbenzoësaures Ammoniak: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CO_2.NH_4\ SO_2.NH_2$. Nach Beendigung der Reaktion, welche am besten in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, laugt man das Produkt mit Wasser aus, wobei das *p*-Sulfamidbenzamid zurückbleibt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheidet sich das Saccharin ab.

Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Herstellung von Benzoësäuresulfimid, indem man das aus dem Gemenge der isomeren Benzoësulfosäuren erhaltene Gemisch der Dichloride mit Ammoniak in ein Gemenge von Parabenzoësäuresulfosäure-diamid und orthosulfaminbenzoësaures Ammonium überführt und aus der durch Wasser abgeschiedenen Lösung der letzteren Verbindung das Anhydroderivat, das Benzoësäuresulfimid, durch eine Säure ausfällt.

Das *o*-Benzoylsulfamidimid ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 220°; es schmeckt süsser als Rohrzucker. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht es glatt in Salicylsäure (s. u.) über.

Oxybenzoësäuren.

Von den drei bekannten Monooxybenzoësäuren: Salicylsäure (*o*-Oxybenzoësäure), *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure wird nur die erstere im Grossen dargestellt.

Salicylsäure, *o*-Oxybenzoësäure: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CO_2H\ OH$ =

Die Salicylsäure findet sich in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* [Löwig und Weidmann][1]) und als Methyläther in dem flüchtigen

[1]) J. pr. Ch. (1840) 19, 236.

Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), einer zu der Familie der *Ericeen* gehörigen Pflanze [Cahours][1]). Sie entsteht durch Oxydation von Salicylaldehyd mit Chromsäure (Ettling) dem Sauerstoff der Luft in Gegenwart von schmelzendem oder Kalihydrat und wurde auf die letzte Weise 1839 von Piria[2]) zuerst dargestellt. Gerland[3]) erhielt sie aus Anthranilsäure (Ortho-amidobenzoësäure) mit salpetriger Säure. Nach Barth[4]) entsteht sie beim Schmelzen von ortho-toluolsulfosaurem Kalium, nach Kekulé[5]) von Ortho-kresol, nach Hayduck[6]) von ortho-kresolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat.

Kolbe und Lautemann[7]) erhielten sie beim Einleiten von Kohlensäure in Phenol, in dem sich Natrium auflöst. Sie entsteht auch bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium, am besten bei 180°, und wird im Grossen nach dieser Methode gewonnen. Hierbei wird das Phenolnatrium in salicylsaures Natrium und Phenol, welches abdestillirt, verwandelt:

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}CO_2Na\\ONa\end{cases} + C_6H_5.OH.$$

Kolbe, welcher diese Methode entdeckt und in die Technik eingeführt hat, nimmt an, dass das Phenolnatrium in Phenol und Dinatriumphenol zerfällt und letzteres durch Kohlensäure in Salicylsäure verwandelt wird:

$$2\,C_6H_5.ONa = C_6H_5.OH + C_6H_4\begin{cases}O.Na\\Na\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}O.Na\\Na\end{cases} + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}O.Na\\CO_2Na\end{cases}.$$

Phenolkalium liefert beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 135 bis 145° ebenfalls Salicylsäure, bei 170 bis 210° fast reine Para-oxybenzoësäure, während Phenolnatrium selbst bei 240 bis 280° mit Kohlensäure nur Salicylsäure und keine Para-oxybenzoësäure liefert. Wie Phenolnatrium verhalten sich nach Kolbe die Phenolverbindungen von Baryt, Strontian und Kalk. Wird Phenol in alkalischer Lösung mit Vierfachchlorkohlenstoff: CCl_4, gekocht, so entsteht nach Reimer und Tiemann[8]) ein Gemenge von Salicylsäure und Para-oxybenzoësäure, wovon nach Hasse[9]) die letztere das Hauptprodukt ausmacht.

Darstellung. 1. Nach dem Patent von H. Kolbe[10]). Man löst in käuflicher starker Natronlauge von bekanntem Gehalt so viel krystallisirtes

[1]) Ann. (1843) **48**, 60. — [2]) Ibid. (1839) **29**, 300; (1839) **30**, 165; (1855) **93**, 262. — [3]) Ibid. (1853) **86**, 143; vergl. Kolbe, ibid. (1853) **86**, 148. — [4]) Ber. (1869) **2**, 525. — [5]) Ibid. (1874) **7**, 1006. — [6]) Ibid. (1874) **7**, 553. — [7]) Ann. (1860) **113**, 125; (1860) **115**, 201; D. R.-P. Nr. 426 vom 3. Juli 1877 ab; längste Dauer 11. Februar 1889; J. pr. Chem. (1883) N. F. **27**, 39. — [8]) Ber. (1876) **9**, 1285. — [9]) Ber. (1877) **10**, 2186. — [10]) D. R.-P. Nr. 426 vom 3. Juli 1877; längste Dauer 11. Februar 1879. Das Patent enthält keinen Patentanspruch; J. pr. Ch. (1874) N. F. **10**, 89.

Phenol, dass das Natron und Phenol sich geradezu sättigen, dampft die Lösung in einem flachen, eisernen Gefässe ein und erhitzt die resultirende, zuerst zähe Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Das so erhaltene trockne Phenolnatrium, welches stets röthlich gelb und sehr hygroskopisch ist, wird in einer metallenen Retorte langsam erhitzt und mit dem Einleiten von trockner, vorgewärmter Kohlensäure begonnen, wenn die Temperatur im Innern des Retorteninhaltes etwa 100° erreicht hat. Man lässt dann unter fortwährendem Umrühren der Masse die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlaufe mehrerer Stunden 180° erreicht hat. Erst nach längerem Erhitzen fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt erhitzt man bis auf 200° und unterbricht die Operation, welche etwa 6 bis 8 Stunden dauert, sobald bei dieser Temperatur kein Phenol mehr übergeht. Es ist nöthig, einen starken Strom gut vorgeheizter Kohlensäure anzuwenden, um die sich abscheidende Karbolsäure möglichst rasch aus der Retorte zu entfernen und ein Zusammenbacken der Masse zu verhindern. Nach dem Erkalten wird das graulich weisse, aus rohem salicylsaurem Natron bestehende Produkt in Wasser gelöst und von Harz und Farbstoff durch fraktionirtes Fällen mit Schwefelsäure oder Salzsäure getrennt, dann die Salicylsäure in ziemlich reinem Zustande durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt. Sie wird durch öfteres, sorgfältiges Umkrystallisiren und Waschen unter Anwendung von Centrifugen gereinigt.

2. Nach W. Hentschel[1]) mengt man Diphenylkarbonat mit einer äquivalenten Menge Alkali (sei es in Gestalt von geschmolzenem Natriumhydrat oder Natriumalkoholat, resp. Natriumhydrat und Alkohol) und erhitzt das Gemenge in einer indifferenten Atmosphäre auf 200°; es destillirt Phenol resp. Phenetol ab, während aus dem in Wasser gelösten Rückstande die Salicylsäure sich auf Zusatz von Salzsäure ausscheidet. Statt des Diphenylkarbonats können auch andere Phenylkohlensaureäther, z. B. Phenylkohlensäureäthyläther, angewendet werden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 24151 vom 3. Januar 1883 ab. Die Patentansprüche lauten:

I. Verfahren zur Herstellung des Diphenylkarbonats durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Phenolnatrium.

II. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure aus Diphenylkarbonat mit Alkalien, Natriumäthylat, oder Natriummethylat, wie durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

a. $CO\langle{}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + NaOH = C_6H_4\langle{}^{OH}_{COONa} + C_6H_5OH.$

b. $CO\langle{}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + C_2H_5ONa = C_6H_4\langle{}^{OH}_{COONa} + {}^{C_6H_5}_{C_2H_5}\rangle O.$

c. $CO\langle{}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + CH_3ONa = C_6H_4\langle{}^{OH}_{COONa} + {}^{C_6H_5}_{CH_3}\rangle O.$

III. Verfahren zur Herstellung von Phenolmethyl- oder Aethyläther durch Erhitzen von Diphenylkarbonat mit Natriumäthylat oder Natriummethylat, wie aus Gleichungen b. und c. ersichtlich. — Ferner D. R.-P. Nr. 27609 (vom 30. Juni 1883 ab). Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Zusammenschmelzen von Diphenylkarbonat mit Natronhydrat und Phenolnatrium; Zusatz zu P. R. 24151.

3. Die chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering[1]) liess sich das folgende Verfahren patentiren. Man erhitzt 50 kg Diphenylkarbonat und 54 kg Phenolnatrium in einem mit Rührwerk versehenen Gefäss ca. 6 Stunden auf 160 bis 170° und isolirt aus dem erhaltenen Produkt die Salicylsäure. Statt Phenolnatrium können auch Salze anderer Phenole, z. B. Kresolnatrium, verwendet werden.

4. R. Schmitt[2]) erhielt ein Patent auf folgende drei Verfahren.

a) Die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der trockenen Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet. Es bilden sich hierbei quantitativ die Alkali- beziehungsweise die Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speciell aus dem Phenolnatrium Phenylnatriumkarbonat:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5.O.CO.O.Na.$$

Werden diese Salze auf 120 bis 140° in einem luftdicht geschlossenen Digestor einige Stunden erhitzt, so geht die molekulare Umlagerung in das einfach salicylsaure Salz ohne Abspaltung von Phenol quantitativ vor sich und speciell lagert sich das Phenylnatriumkarbonat in salicylsaures Natrium nach folgender Gleichung um:

$$C_6H_5.O.CO.ONa = C_6H_4(OH)COONa.$$

Beim Oeffnen des Gefässes ist kein Ueberdruck vorhanden. Das absolut trockene, staubförmige, salicylsaure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und auf gewöhnliche Weise durch Umkrystallisiren gereinigt.

b) Die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden scharf getrocknet in einen Autoklaven gefüllt; hierauf wird durch eine Druckpumpe so lange trockene Kohlensäure eingepumpt, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muss der Autoklav gut gekühlt werden. Derselbe wird geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf überlässt man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandlung der Phenolate in die phenylkohlensauren Salze zu ermöglichen. Der Autoklav wird dann einige Stunden in einem Luftbade auf 120 bis 140° erhitzt, um die Umsetzung in normalsalicylsaure Salze zu bewirken.

c) Die trockenen Phenolate werden in einen Autoklaven gefüllt und so viel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist; hierauf wird der Apparat schnell geschlossen und weiter wie bei b) verfahren.

In gleicher Weise wird bei der Darstellung der homologen Säuren operirt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 28985 vom 14. Oktober 1883, abhängig vom D. R.-P. Nr. 27609. Patentanspruch: Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Diphenylkarbonat auf Phenolnatrium. — [2]) D. R.-P. Nr. 29939 vom 24. Juni 1884 ab. Der Patentanspruch lautet: Das Verfahren zur Herstellung der phenylkohlensauren Alkali- und Erdalkalisalze, sowie deren Homologen durch Einwirkung von trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Anwendung von Druck unter Abkühlung auf die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien und Ueberführung der trockenen phenylkohlensauren Alkalien oder Erdalkalien durch Erhitzung in luftdicht schliessendem Apparat auf 120 bis 140° in salicylsaure Salze und deren Homologen ohne Abspaltung von Phenolen.

Die Autoklaven zu den Darstellungsmethoden b) und c) haben am besten die Einrichtung wie die Natterer'schen Kohlensäureverdichtungsapparate.

F. W. von Heyden erhielt ein Patent auf die Darstellung von substituirten Salicylsäuren aus substituirten Phenolen nach diesem Verfahren. (D. R.-P. Nr. 33635 vom 10. Mai 1885.)

5. In einem Patente der Chemischen Fabrik vorm. Hofmann und Schötensack[1]) in Ludwigshafen ist folgendes Verfahren angegeben.

In einem mit Rührwerke versehenen Doppelkessel werden Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Moleküle zu staubiger Trockne verdampft; hierauf, bei 140° beginnend, wird Phosgen eingeleitet und die Temperatur allmälig bis 200° gesteigert; sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90° Proc. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hülfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Eigenschaften: Die Salicylsäure ist schwer in kaltem (in 1800 Thln. bei 18°), leicht in heissem (in 20 Thln.) Wasser löslich, ziemlich (in 60 Thln.) in Glycerin, leicht in Alkohol (in 3 Thln.) und Aether und krystallisirt in langen Nadeln oder vierseitigen Prismen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie in Nadeln; beim raschen Erhitzen für sich, oder mit Wasser bei 220 bis 230° [Gräbe[2])], mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure oder schwefliger Säure schon bei 140 bis 150° oder bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. Von Chromsäure wird sie zu Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser verbrannt [Schröder und Prinzhorn[3])]. — Fünffachchlorphosphor[4]) verwandelt die Salicylsäure in das Chlorid der Ortho-chlorbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl.\\[2]Cl\end{cases}$ — Die Salicylsäure verhindert im Gegensatz zu den beiden isomeren Säuren: Meta- und Para-oxybenzoësäure die Fällung des Kupfers durch Alkalien [Weith[5])]. In verdünnter wässeriger Lösung liefert die Salicylsäure (und die Para-oxybenzoësäure) mit Bromwasser fast reines Tribromphenolbrom: $C_6H_2Br_3.OBr$, während bei der Meta-oxybenzoësäure erst nach längerem Stehen eine geringe Ausscheidung eintritt, die weder Tribromphenolbrom noch Tribromphenol zu sein scheint [Benedikt[6])].

---

[1]) D. R.-P. Nr. 30172 vom 2. Februar 1884 ab; zweites Zusatzpatent zu D. R.-P. Nr. 24151 vom 3. Januar 1883.

Patentanspruch: An Stelle der Trennung des Darstellungsverfahrens der Salicylsäure im Patent Nr. 24151 in zwei Processe nach Anspruch 1 und 2 des genannten Patentes die direkte Darstellung der Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium mit oder ohne Gegenwart von Natronhydrat.

[2]) Ann. (1866) **139**, 143. — [3]) Ann. (1869) **150**, 9. — [4]) Vergl. Ann. (1885) **228**, 308. — [5]) Ber. (1876) **9**, 342. — [6]) Ann. (1879) **199**, 135.

In wässeriger Lösung wird Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ebenso verhalten sich Phenol, Gallussäure und Gerbsäure, welche nach Hager[1]) durch folgende Reaktionen unterschieden werden können:

	Phenol	Salicylsäure	Gallussäure	Gerbsäure
Fe_2Cl_6 bei Gegenwart von Alkohol, Glycerin oder Essigsäure . . .	keine Reaktion	violette Färbung		
Man versetzt zuerst mit phosphorsaurem Natrium, dann mit Eisenchlorid . . .	keine Färbung		violette Färbung	
Eine stark ammoniakalische Lösung	bleibt farblos		färbt sich dunkelgelbroth	
und wird bei Zusatz von Bromwasser	blau	nicht verändert		

Die Salicylsäure wirkt wie das Phenol schon in kleiner Menge stark antiseptisch. Vor dem Phenol hat sie die Vorzüge, dass sie geruchlos, geschmacklos und nicht giftig ist. — Nach Kolbe[2]) wird sie durch Holzsubstanz zerstört, so dass man z. B. Trinkwasser, Wein etc. in hölzernen Fässern auf die Dauer nicht mit Salicylsäure konserviren kann.

Salpetersaures Diazobenzol erzeugt mit einer alkalischen Lösung von Salicylsäure die in orangerothen Nadeln krystallisirende Benzol-azo-salicylsäure[3]): $C_6H_5.N=N.C_6H_3(OH)CO_2H$. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird sie mit koncentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht eine in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Sulfosäure, welche mit der aus *p*-Diazobenzolsulfosäure und Salicylsäure gebildeten *p*-Sulfobenzol-azo-salicylsäure[4]):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3H\\ [1]N=N[1]\\ OH[4]\\ CO_2H[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3,$$ identisch zu sein scheint.

[1]) Pharm. Centr. **20**, 393. — [2]) J. pr. Ch. (1880) N. F. **21**, 443. — [3]) Ber. (1880) **13**, 716. — [4]) Ber. (1878) **11**, 2196.

Wird Salicylsäure mit 3 Mol. Schwefelsäure auf 120° erwärmt, so entsteht ein Gemenge von zwei isomeren Sulfosalicylsäuren[1]). Lässt man auf dasselbe das gleiche Gewicht Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht während 30 bis 36 Stunden bei 40 bis 50° einwirken, so wird ein Gemenge von zwei Nitrosulfosalicylsäuren hervorgebracht. Beim Bromiren dieser mit 1 Mol. Brom in wässeriger Lösung oder in Schwefelkohlenstoff werden wesentlich neben wenig Sulfonitrobromsalicylsäure zwei Bromnitrosalicylsäuren erhalten, welche sich durch Alkohol oder durch Krystallisation ihrer Kalksalze trennen lassen. Die in Alkohol schwerer lösliche und ein schwer lösliches dunkelrothes Kalksalz bildende Säure ist das Hauptprodukt. Das Kalksalz der anderen Säure ist mehr goldgelb. Beide färben Wolle und Seide ohne Beizen.

Die Sulfosalicylsäure liefert mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe. Mit Diazobenzol entsteht ein dunkelrother, mit Diazo-*m*-xylol ein fuchsinrother, mit Diazonaphtalin ein blauvioletter Farbstoff.

Prüfung und Nachweis der Salicylsäure[2]).

Die zu innerem Gebrauch zu verwendende Salicylsäure muss vollkommen weiss sein und den richtigen Schmelzpunkt besitzen. Eine sublimirte Säure ist nicht empfehlenswerth, weil dieselbe immer Phenol enthält. Zur Prüfung auf Reinheit wird etwa $^1/_2$ g in 5 g möglichst absolutem Alkohol gelöst, wobei mechanische Unreinigkeiten zurückbleiben, und die Lösung auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. Man beobachtet nun die Spitzen der efflorescirenden Krystallmasse. Dieselben sind bei einer guten Säure klar und farblos, bei einer eisenhaltigen violett oder rosa, bei einer Harze oder Farbstoffe enthaltenden gelb bis braun gefärbt. Beim Verbrennen der Probe darf kein Rückstand bleiben.

Um auf Salicylsäure im Bier[3]) zu prüfen, versetzt man am besten den 3 Stunden nach Genuss des Biers gelassenen Harn mit Eisenchlorid, worauf anfangs ein gelblich weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisen gefällt wird, dann aber bei Gegenwart von Salicylsäure Violettfärbung eintritt. Zum Nachweis der Salicylsäure im Harn[4]) wird letzterer auch zuerst mit überschüssigem Bleiacetat

---

[1]) Chem. Fabr. auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin D. R.-P. Nr. 15 117 vom 10. December 1880 und Zusatz Nr. 15 889 vom 18. März 1881; Ber. (1881) **14**, 2434; beide Patente sind erloschen. — [2]) Kolbe, J. pr. Ch. (1876) N. F. **14**, 143. — [3]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 43. — [4]) Ber. (1881) **14**, 548.

versetzt, dann filtrirt, das Blei im Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt und mit Eisenchlorid auf die Säure geprüft. Es konnten so noch 0,002 Proc. Salicylsäure deutlich nachgewiesen werden. Um Salicylsäure im Wein nachzuweisen, fällt man aus 100 bis 200 ccm des letzteren mit Leimlösung die Gerbsäure aus, dampft mit dem Niederschlag bis fast zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus, entfernt das Lösungsmittel und löst den Rückstand in Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht bei Anwesenheit von Salicylsäure eine violette Färbung.

Anwendung. Die Salicylsäure dient zum Violett- und Schwarzfärben und in der Dintebereitung (mit Eisen), zur Darstellung von Chrysamin, als Ersatz für Benzoësäure in der Anilinblaufabrikation, zur Darstellung von künstlichem Rosenwasser und künstlichem Wintergrün- oder Viktoriaöl, welches in den Vereinigten Staaten zu den beliebtesten Parfüms gehört. Es kann übrigens, was Feinheit des Geruchs und bleibende Farblosigkeit anbetrifft, bisher noch nicht mit dem natürlichen konkurriren. Die ausgedehnteste Verwendung findet die Salicylsäure jedoch als antiseptisches Mittel [1]), zur Hemmung und Hinderung von Fäulniss und Gährung, zur Desinfektion von Wunden (Salicylwatte), gegen Fieber, zur Präservirung von Fleisch, Früchten und Fruchtsäften etc. etc. und besitzt als solches viele Vorzüge vor anderen denselben Zwecken dienenden Substanzen. Vor dem Phenol hat sie, wie schon oben erwähnt wurde, voraus, dass sie geschmacklos, geruchlos und nicht giftig ist.

Zum Konserviren von Fleisch, welches zum Genusse dienen soll, hat sich — nach der Chemiker-Zeitung — Jean Wickersheimer eine Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung patentiren lassen. „In 3 l Wasser werden 36 g Pottasche, 15 g Kochsalz und 60 g Alaun gelöst, es wird auf 50° erwärmt und nun 9 g Salicylsäure, 45 g Methylalkohol und 250 g Glycerin zugesetzt. Bei kleineren Thieren werden 100 g Flüssigkeit auf 1 kg Körpergewicht verwendet, bei grösseren kann man bis auf 40 g zurückgehen. Die Einspritzung wird entweder direkt ins Herz gemacht oder nach dem Tödten in die grosse Halsschlagader; dabei setzt man bei Rindvieh und Schweinen noch 3 g Salpeter zu. Will man die konservirende Kraft der Mischung noch mehr erhöhen, so nimmt man bis zu 20 g Holzgeist, 12 g Salicylsäure und 450 g Glycerin aufs Liter. Das Fleisch hält sich dann über 2 bis 3 Wochen vollkommen geruchlos."

Gallussäure: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]OH\\[4]OH\\[5]OH\end{cases}$.

Die Gallussäure kommt im Sumach, Dividivi, chinesischem Thee und anderen Pflanzen vor und kann aus der Gallusgerbsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Schimmeln der Lösungen derselben erhalten werden.

---

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1876, 599; Fr. v. Heyden, Die Salicylsäure, Leipzig (Ambros. Barth) 1876.

Sie ist in 3 Thln. kochendem und in 100 Thln. kaltem Wasser löslich; von Alkohol oder Aether wird sie leicht aufgenommen. Aus Wasser krystallisirt sie mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° verliert, in glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen über 222° schmilzt sie und zerfällt bei höherer Temperatur in Pyrogallol und Kohlensäure. Wird die Gallussäure mit koncentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Rufigallussäure, bei Gegenwart von Benzoësäure Anthragallol. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung von Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Durch Leimlösungen wird die Gallussäure nicht gefällt.

Gallusgerbsäure: $C_{14}H_{10}O_9$.

Diese Säure, welche gewöhnlich als Gerbsäure oder Tannin bezeichnet wird, kommt fertig gebildet in Theilen verschiedener Pflanzen vor. Besonders reich daran sind die türkischen und chinesischen Galläpfel.

Darstellung[1]). Gepulverte Galläpfel werden mit einem Gemisch von Aether und Alkohol extrahirt und der erhaltenen Lösung die Gerbsäure durch Ausschütteln mit Wasser entzogen. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung wird die Gerbsäure erhalten. Um das lockere Tannin, wie es in den Handel kommt, darzustellen, wird die zum Syrup eingedampfte wässerige Lösung mit alkoholhaltigem Aether versetzt, dann auf Bleche gestrichen und bei ca. 50° getrocknet.

Um das Tannin in krystallnadelähnlicher Form zu erhalten, dient folgendes Verfahren, welches der Chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering in Berlin patentirt wurde. (D. R.-P. Nr. 10076 vom 10. December 1879 ab.) Tanninlösung (wässerige, alkoholische oder ätherische) wird so weit eingedickt, bis die erkaltete Masse sich brechen lässt ohne zu kleben. Der Extrakt wird darauf in einen durchlöcherten doppelwandigen Kessel, der mit Dampf geheizt wird, gebracht. Dabei bilden sich lange Fäden, welche auf schnell rotirenden Cylindern aufgerollt werden.

Patentanspruch: Herstellung von Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form mittelst Hindurchdrücken einer angemessen koncentrirten Tanninlösung durch beliebige Siebvorrichtungen und durch Abziehen der Fadenbündel mittelst eines Haspels oder einer sonst dazu geeigneten Vorrichtung.

Das Tannin bildet eine gelbliche, amorphe Masse, welche in Wasser leicht, in absolutem Alkohol weniger löslich ist. Von absolutem Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird es nicht gelöst. Eisenoxydsalze erzeugen eine schwarze Fällung von gerbsaurem Eisenoxyd, welches zur Dintenbereitung dient. Eiweiss oder Leimlösungen werden durch das Tannin gefällt.

---

[1]) Vergl. die D. R.-P. Nr. 7864, 8728, 12513 und 12876 von Gondolo und D. R.-P. Nr. 12296 von Kohlrausch.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Kalilauge wird die Gallusgerbsäure in Gallussäure verwandelt. Sie dient besonders in der Medicin, in der Färberei, zur Dintenbereitung und zur Darstellung von Gallussäure und Pyrogallussäure. Bei der Lederfabrikation wird sie nicht verwendet.

Phtalsäure: $C_8H_6O_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]CO_2H\end{cases}$.

Entdeckt 1836 von Laurent. Von den drei isomeren Dikarbonsäuren des Benzols, welche man als Abkömmlinge der drei isomeren Xylole betrachten kann, findet bisher nur die Orthoverbindung technische Anwendung. Die Phtalsäure bildet sich durch gemässigte Oxydation vieler Benzolderivate, die vier Wasserstoffatome und zwei in der Orthostellung befindliche Kohlenstoffatome mit dem Benzolkern verbunden enthalten. Da die Phtalsäure durch im Ueberschuss vorhandene, energisch wirkende Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure oder Uebermangansäure in saurer Lösung, im Gegensatz zu den isomeren Verbindungen Isophtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]CO_2H\end{cases}$ und Terephtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[4]CO_2H\end{cases}$, leicht zu Wasser und Kohlensäure verbrennt, so werden bei Anwendung dieser Reagentien aus den oben genannten Substanzen gewöhnlich keine oder nur geringe Mengen von Phtalsäure erhalten, während übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung oder Salpetersäure leicht grössere Mengen von Phtalsäure erzeugt.

Phtalsäure ist erhalten worden durch Oxydation von Ortho-xylol oder Ortho-toluylsäure [1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CO_2H\end{cases}$, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung; sie entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure [Carius][2]); ferner durch Oxydation des Naphtalins und einiger Derivate desselben, z. B. der Naphtalinsulfosäure (Vohl) mit Braunstein, des Naphtylamins oder besser des Naphtalintetrachlorids mit Salpetersäure (s. Darstellung); aus Phenanthrenchinon, resp. Diphensäure [3]) und Diphenylenketon ist sie von Anschütz und Japp erhalten worden. Alizarin und Purpurin gehen ebenfalls bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure in Phtalsäure über.

Darstellung. Naphtalintetrachlorid oder ähnliche Substanzen, z. B. Dinitronaphtol, werden mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt. Die er-

[1]) Ber. (1874) 7, 1057. — [2]) Ann. (1868) 148, 60. — [3]) (1878) 11, 212.

haltene Phtalsäure wird gewöhnlich nicht als solche rein dargestellt, sondern durch Sublimation oder Destillation in das Anhydrid umgewandelt.

Die Phtalsäure ist schwer in kaltem (in 130 Thln. bei 11,5°), leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und bildet kurze Prismen oder Blättchen, die bei 213° schmelzen, aber schon beim Erhitzen über 130° in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallen. Die isomere Isophtalsäure schmilzt erst über 300° und sublimirt in Nadeln, die Terephtalsäure sublimirt, ohne zu schmelzen, über 300°. Letztere unterscheidet sich überdies von den isomeren Säuren durch ihre sehr schwer löslichen Kalk- und Barytsalze. Schliesslich seien die Unterschiede der Methyl- und Aethyläther der drei Säuren angeführt:

	Methyläther	Aethyläther
Phtalsäure	flüssig	flüssig, Siedep. 288°.
Isophtalsäure	Schmelzp. 65°	erstarrt unter 0°, Siedep. 285°.
Terephtalsäure . . .	Schmelzp. 140°	Schmelzp. 44°.

Die Phtalsäure ist nach Nölting nur äusserst wenig mit den Wasserdämpfen flüchtig; 1,259 g Phtalsäureanhydrid gaben nach der Destillation mit 2 l Wasser noch einen Rückstand von 1,1115 g = 98,7 Proc. — Wird Phtalsäure mit einem Ueberschuss von Kalk destillirt, so geht sie in Benzol und Kohlensäure über:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,Ca(OH)_2 = C_6H_6 + 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Beim Erhitzen von 2 Mol. ihres Kalksalzes mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330 bis 350° entsteht jedoch nach P. und E. Depouilly[1]) benzoësaurer Kalk:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO_2\\CO_2\end{cases}Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5\,.\,CO_2)_2Ca + 2\,CaCO_3.$$

Diese Methode wurde eine Zeit lang in der Fabrik von Laurent und Castelhaz in Paris ausgeführt, um die bei der Darstellung von Chloroxynaphtalinsäure als Nebenprodukt auftretende Phtalsäure auf Benzoësäure zu verarbeiten. Man kann auch auf einem zweiten Wege von der Phtalsäure zur Benzoësäure gelangen, wenn man

[1]) Ann. (1866) 137, 373.

nach Laurent[1]) saures phtalsaures Ammoniak durch trockene Destillation in Wasser und Phtalimid verwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2.NH_4\\CO_2H\end{cases} = 2\,H_2O + C_8H_5NO_2$$

und letzteres durch Erhitzen mit Kalk in Benzonitril, aus dem leicht Benzoësäure erhalten werden kann, überführt:

$$C_8H_5NO_2 + CaO = CaCO_3 + C_7H_5N.$$

Fünffachchlorphosphor verwandelt die Phtalsäure zunächst in Phtalsäureanhydrid, dann in Phtalylchlorid[2]) (Siedep. 270°):

$$C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}C=Cl_2\\ \diagdown\\CO_2\diagup\end{cases}.$$

Chlor wirkt auf freie, oder in Nitrobenzol, oder in Wasser gelöste Phtalsäure nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid. Wird hingegen das Kali- oder Natronsalz in wässeriger Lösung mit Chlor behandelt, so entstehen gechlorte Phtalsäuren (G. Auerbach). Salpetersäure führt die Phtalsäure in zwei Nitrophtalsäuren[3]) über, von denen die eine bei 219 bis 220°, die andere, leichter lösliche, bei 161° schmilzt.

Salze. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure, welche saure und neutrale Salze liefert. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht, die Salze der alkalischen Erden schwer löslich. Das neutrale Kaliumsalz und Natriumsalz bilden Blättchen, das saure Ammoniumsalz krystallisirt meistens in Prismen, öfters auch in hexagonalen Tafeln. Bei der Destillation zerfällt es in Wasser und Phtalimid (Schmelzp. 226 bis 227°). Das Baryumsalz (Blättchen) und das Silbersalz sind ziemlich schwierig in Wasser löslich.

Phtalsäureanhydrid: $C_8H_4O_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>O.$

Das Phtalsäureanhydrid, in der Technik gewöhnlich Phtalsäure genannt, bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Phtalsäure. Die Zersetzung beginnt schon bei ca. 130° und findet vollständig bei höherer Temperatur statt. Bei langsamer Sublimation für sich oder mit Hülfe eines Luftstromes oder besser eines Kohlensäurestromes erhält

[1]) Wagner's Jahresber. f. 1867, 311; Jahresber. f. Ch. 1868, 549. — [2]) H. Müller, Jahresb. 1863, 393; v. Gerichten, Ber. (1880) **13**, 417. C. Gräbe, Ber. (1883) **16**, 860; Nölting und G. v. Becchi, Ber. (1884) **17**, 387. — [3]) O. Miller, ibid. (1878) **11**, 393, 992, 1191; (1881) **14**, 2265; Ann. (1881) **208**, 223; Claus und May, Ber. (1881) **14**, 1330 Anm; A. Faust, Ann. (1871) **160**, 57.

man das Anhydrid in langen, weissen, biegsamen Nadeln; bei raschem Erhitzen geräth es ins Sieden, destillirt über und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Es entsteht auch bei der Behandlung von Phtalsäure mit wasserentziehenden Mitteln wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid [Anschütz[1]]. Aus Anthrachinon[2]) wurde es beim Erhitzen mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Phtalsäureanhydrid bildet lange, bei 128° schmelzende Nadeln. Es siedet bei 284,5° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Von kaltem Wasser wird es wenig, leichter von heissem aufgenommen, leicht von Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser, oder leichter mit Alkalien, geht es wieder unter Wasseraufnahme in Phtalsäure über. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phtalsäureanhydrid in das oben erwähnte Phtalylchlorid. Wird Phtalsäureanhydrid mit Phenolen oder aromatischen Basen direkt oder, wie meistens nöthig ist, in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhitzt, so entstehen unter Abspaltung von Wasser Kondensationsprodukte (Phtaleïne), welche je nach den Umständen Derivate eines Diphenyltolylmethans oder des Anthracens sind. Sobald nämlich eines der beiden nur an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatome durch zwei einwerthige Gruppen vertreten wird, entsteht ein Abkömmling eines Diphenyltolylmethans (einer Triphenylmethankarbonsäure). Hingegen wird ein Anthracenderivat erzeugt, wenn das gleichzeitig an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird. So entsteht aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid das Anhydrid einer Tetraoxytriphenylkarbinolkarbonsäure (Fluoresceïn); aus den Isomeren Brenzkatechin oder Hydrochinon werden die Dioxyanthrachinone Alizarin und Chinizarin erzeugt. Phenol bildet in Gegenwart von Schwefelsäure oder besser von Chlorzink das innere Anhydrid einer Dioxytriphenylkarbinolkarbonsäure (Phenolphtaleïn). Aus Dimethylanilin wird in analoger Weise Tetramethyldiamidotriphenylkarbinolkarbonsäureanhydrid hervorgebracht. Ammoniak liefert mit Phtalsäureanhydrid das bei 228° schmelzende Phtalimid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$. Monoäthylanilin[3]) wird beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Aethylanilidophtalsäure, Diphenylamin in Diphenylphtalaminsäure verwandelt.

Prüfung. Phtalsäureanhydrid (Phtalsäure des Handels), welches zur Darstellung von Phtaleïnen in der Technik verwendet wird, soll frei sein von Phtalsäure; es muss sich in Benzol klar auflösen, weiss sein, den richtigen Schmelzpunkt haben und ohne Rückstand verflüchtigen.

---

[1]) Ber. (1877) 10, 326, 1881. — [2]) Weith und Bindschedler, Ber. (1874) 7, 1106. — [3]) A. Piutti, Ber. (1884) 17, Ref. 116.

Derivate der Phtalsäure.

Chlorphtalsäuren.

Nach den Beobachtungen von Schunck[1]) wird die Phtalsäure beim Behandeln mit Chlor nicht angegriffen. Dieses wurde von G. Auerbach[2]) in Bezug auf die freie Phtalsäure und deren Anhydrid bestätigt; er gab an, dass man Phtalsäure in der Kälte oder geschmolzenes Phtalsäureanhydrid mit Chlor behandeln könne, ohne dass Einwirkung stattfindet. Ebenso wenig wird die Säure verändert, wenn man sie in kochendem Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod chlorirt oder wenn man sie mit gepulvertem Antimon mengt und dieses Gemisch der Einwirkung des Chlors unterwirft. Dagegen kann man nach einem Patente der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[3]) Phtalsäureanhydrid in Tetrachlorphtalsäureanhydrid verwandeln, wenn man es bei höherer Temperatur in Gegenwart von Antimonpentachlorid chlorirt. Leichter wird das Kalisalz oder Natronsalz bei Anwesenheit von freiem Alkali durch Chlor angegriffen. G. Auerbach[4]) erhielt unter diesen Bedingungen eine Monochlorphtalsäure und bei weiterer Behandlung mit Chlor eine Dichlorphtalsäure. Eine andere Monochlorphtalsäure entsteht nach Alén[5]) durch Oxydation des bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2. bei 150°.

Dichlorphtalsäuren wurden ferner dargestellt von Faust[6]) durch Oxydation von Dichlornaphtalintetrachlorid mit Salpetersäure, von Atterberg[7]) durch Oxydation des bei 67 bis 68° schmelzenden Dichlornaphtalins und von Atterberg und Widmann[8]) durch Oxydation von Trichlornaphtalin (Schmelzp. 131°) und von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 130°).

Monochlorphtalsäuren.

a) Säure aus dem bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalin. Das Anhydrid schmilzt bei 95°.

---

[1]) Ann. (1848) **66**, 194. — [2]) Chemiker-Zeitung (1880). — [3]) D. R.-P. Nr. 32564 vom 1. Februar 1885 ab. — [4]) Chemiker-Zeitung (1880). — [5]) Bull. (1882) **36**, 434. — [6]) Ann. (1871) **160**, 64. — [7]) Ber. (1877) **10**, 547. — [8]) Ber. (1877) **10**, 1844.

b) Säure aus Phtalsäure (Auerbach).

Darstellung. Man leitet einen schnellen Chlorstrom durch eine kalte alkalische Lösung von phtalsaurem Kali oder Natron, bis die Menge der ausgeschiedenen Krystalle sich nicht mehr vergrössert. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr giebt. Sodann wird der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers kocht man den Rückstand mit Benzol aus, filtrirt und erhält nach dem Erkalten die Säure in Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen. Der in Benzol unlösliche Theil giebt nach der Destillation das in Ligroïn unlösliche, in Chloroform lösliche Anhydrid, welches bei 140 bis 143° schmilzt.

Dichlorphtalsäure aus Dichlornaphtalintetrachlorid. Die Oxydation wird mit gewöhnlicher Salpetersäure ausgeführt.

Die Säure ist leicht in Aether, Alkohol oder heissem Wasser löslich und krystallisirt in gelblichen, derben, bei 183 bis 185° schmelzenden Prismen. Das Anhydrid schmilzt bei 187°.

Kalksalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ca + 4H_2O$, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen. — Barytsalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$, in Wasser schwer lösliche Prismen.

Tetrachlorphtalsäure: $C_6Cl_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[2]CO.OH'\end{cases}$

entsteht nach C. Gräbe[1]) durch Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure im Rohre auf 180 bis 200°. Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 250° und geht dabei in das Anhydrid über.

Tetrachlorphtalsäureanhydrid: $C_6Cl_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}O.$

Nach einem Patent der Gesellschaft für chemische Industrie[2]) in Basel wird Phtalsäureanhydrid bei höherer Temperatur in Gegenwart von Antimonpentachlorid in Tetrachlorphtalsäureanhydrid umgewandelt.

Darstellung. Eine Mischung von 5 kg Phtalsäureanhydrid mit ca. 30 kg Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt, und unter fortwährendem Erhitzen während 8 bis 12 Stunden ein Chlorstrom durch die geschmolzene Masse geleitet, wodurch beinahe die ganze Masse des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in Tetrachlorphtalsäure-

[1]) Ann. (1869) 149, 18. — [2]) D. R.-P. Nr. 32564 vom 1. Februar 1885 ab. Patentanspruch: Darstellung von gechlorten Phtalsäuren, namentlich von Tetrachlorphtalsäure (resp. deren Anhydrid) durch Einwirkung von Chlor auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Antimonpentachlorid.

anhydrid umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das oft mit Antimontrichlorid gemischte Antimonpentachlorid und erhält bei weiterer Destillation das Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich. Es sublimirt in langen Prismen oder Nadeln, die bei 245° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser, schneller bei Gegenwart von Alkalien, geht es in Tetrachlorphtalsäure über.

Bromphtalsäuren.

Faust[1]) stellte durch Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180 bis 200° eine Monobromphtalsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]CO_2H,\\[3]Br\end{cases}$ dar, welche bei 138 bis 140° schmilzt, in Wasser, Alkohol oder Aether leicht löslich ist und ein bei 60 bis 65° schmelzendes Anhydrid liefert. Nach Flessa[2]) wird Phtalsäureanhydrid selbst bei Gegenwart von Aluminiumbromid nicht in Bromphtalsäure umgewandelt. Guareschi[3]) stellte durch Oxydation von Bromnitronaphtalin eine Bromphtalsäure dar, welche bei 174 bis 176° schmilzt und auch durch Oxydation von Tetrabrom-β-naphtol [(Smith[4])] entsteht.

Eine Dibromphtalsäure wurde von F. O. Blümlein[5]) durch Oxydation von Pentabrom-α-naphtol mit verdünnter Salpetersäure (1,15 specif. Gewicht) bei 150° dargestellt. Sie ist leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich und krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroïn und Aether in langen Nadeln, die bei 206° schmelzen und dabei in das bei 208° schmelzende Anhydrid übergehen.

Tribromphtalsäure: $C_6HBr_3(CO_2H)_2$,

wurde von R. Flessa[6]) durch mehrstündiges Erhitzen von Pentabrom-β-naphtol (Schmelzp. 237°) mit verdünnter Salpetersäure von 1,15 specif. Gewicht bei 150° dargestellt. Sie schmilzt bei 191° und liefert ein bei 157° schmelzendes Anhydrid. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erdalkalien schwer löslich.

---

[1]) Ann. 160, 62; vergl. v. Pechmann, Ber. (1879) 12, 2126. — [2]) Ber. (1884) 17, 1485. — [3]) Ann. (1884) 222, 262. — [4]) Ber. (1879) 12, 680. — [5]) Ber. (1884) 17, 2490. — [6]) Ber. (1884) 17, 1482.

Tetrabromphtalsäure: $C_6Br_4(CO_2H)_2$,

entsteht nach F. O. Blümlein[1]) durch Oxydation des Tetrabrom-*o*-xylols mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,20 bei 190°. Sie schmilzt bei 266° unter Abgabe von Wasser und geht dabei in das bei 258 bis 259° schmelzende Anhydrid über.

α-Toluylsäure (Phenylessigsäure): $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CH_2.CO_2H$,

wurde zuerst von Cannizzaro[2]) aus dem bei 229° siedenden Benzylcyanid und Kalilauge dargestellt.

Die Säure ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen, welche bei 76,5° schmelzen; sie destillirt bei 265°.

Ihre Salze sind in Wasser meistens leicht löslich und krystallisiren schwer. Der Methyläther siedet bei 220°, der Aethyläther bei 226°. Beide sind angenehm riechende Flüssigkeiten.

Oxydationsmittel verwandeln die α-Toluylsäure in Benzoësäure. Lässt man Chlor oder Brom auf α-Toluylsäure einwirken, so bilden sich vorzugsweise zunächst die der Parareihe angehörenden Monosubstitutionsprodukte, daneben entstehen Orthoderivate. Concentrirte Salpetersäure führt die Säure in ein Gemenge von *p*-Nitro-α-toluylsäure (Schmelzp. 114°) und *o*-Nitro-α-toluylsäure (Schmelzp. 98°) über. *p*-Chlor-, *p*-Brom- oder *p*-Nitro-α-toluylsäure werden von Chromsäure zu *p*-Chlor-, *p*-Brom- oder *p*-Nitrobenzoësäure oxydirt. Die *o*-Nitrophenylessigsäure liefert bei der Oxydation *o*-Nitrobenzoësäure, und wurde die letztere von Radziszewski auf diese Weise zuerst dargestellt. Lässt man ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure auf α-Toluylsäure einwirken, so entsteht die bei 160° schmelzende Dinitro-α-toluylsäure: $C_6H_3\{^{[1]}CH_2.CO_2H\ ^{[2]}NO_2\ ^{[5]}NO_2$, deren Alkalisalze sich schnell beim Erwärmen in Kohlensäure und *o*-*p*-Dinitrotoluol (Schmelzp. 71°) zersetzen. Dieselbe Zersetzung erfährt auch die Säure selbst, wenn man sie der Destillation unterwirft [Radziszewski, Gabriel und Rudolf Meyer[3])].

Wird die *p*-Nitro-α-toluylsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht *p*-Amido-α-toluylsäure, welche weisse, perlmutterglänzende Nadeln bildet. Die isomere *o*-Nitro-α-toluylsäure wird bei der Reduktion in das innere Anhydrid der *o*-Amido-α-toluylsäure (Oxindol) umgewandelt.

Oxindol: $C_8H_7NO = C_6H_4\{^{[1]}CH_2.CO\ ^{[2]}NH$ oder $C_6H_4\{^{[1]}CH_2.C(OH)\ ^{[2]}N$.

Das Oxindol ist das innere Anhydrid der *o*-Amido-α-toluylsäure[4]). Es entsteht bei der Reduktion von Dioxindol mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder mit Zinn und Salzsäure[5]), oder von *o*-Nitro-α-toluylsäure mit letzterem Reagens.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 2493. — [2]) Ann. (1855) **96**, 246; vergl. Radziszewski, Ber. (1869) **2**, 207; (1870) **3**, 198; Mann, ibid. (1881) **14**, 1645. — [3]) Ber. (1881) **14**, 823, 2341. — [4]) Ueber die Konstitution vergl. Ber. (1883) **16**, 1704. — [5]) Ann. (1866) **140**, 29.

Darstellung. Um das Oxindol aus α-Toluylsäure zu bereiten, ist es nach Baeyer[1]) nicht nöthig, reine *o*-Nitro-α-toluylsäure darzustellen. Man kann vielmehr das beim Eintragen von α-Toluylsäure (20 bis 30 g) in die 10fache Menge erwärmter Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht erhaltene Gemenge von Orthosäure und Parasäure sofort mit Zinn und Salzsäure reduciren. Hierauf wird das Zinn nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat mit Kreide gekocht. Aus der Lösung wird das Oxindol nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen, während das Kalksalz der *p*-Amido-α-toluylsäure in Lösung bleibt. Die Ausbeute beträgt $^1/_3$ von der angewandten α-Toluylsäure.

Eigenschaften. Das Oxindol ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und bildet lange, farblose, bei 120° schmelzende Nadeln. An der Luft oxydirt es sich in wässeriger Lösung theilweise wieder zu Dioxindol. Beim Kochen mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid wird es in Acetyloxindol verwandelt, welches schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich ist und in langen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Oxindol liefert sowohl mit Säuren als auch mit Basen krystallinische Verbindungen. Bei Zusatz von Bromwasser zu seinen wässerigen Lösungen entsteht zuerst Bromoxindol: C_8H_6BrNO (Schmelzp. 176°), mit überschüssigem Brom Tribromoxindol: $C_8H_4Br_3NO$. Lässt man salpetrige Säure auf Oxindol (1procentige Lösung) einwirken, so scheidet sich das in Wasser schwer lösliche, gelbe Nadeln bildende Nitroso-oxindol[2]): $C_8H_6(NO)NO$, ab. Dasselbe wird durch Zinn und Salzsäure in salzsaures Amido-oxindol: $C_8H_6(NH_2)NO.HCl$, übergeführt, aus welchem durch Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, glatt Isatin erhalten werden kann. Phosphorpentachlorid[3]) erzeugt mit Oxindol das bei 103 bis 104° schmelzende Chlor-oxindolchlorid: $C_8H_5ClN.Cl = C_6H_4\begin{cases}[1]CHCl.CCl\\[2]N=\!=\!=\end{cases}$. Aus demselben wird mit Natrium in alkoholischer Lösung etwas Indol gewonnen. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Substanz mit Eisenfeile und Kali oder Zinkstaub. Lässt man Jodwasserstoffsäure auf Chlor-oxindolchlorid einwirken, so entsteht schon in der Kälte das amorphe, farblose, schwach basische Retinindol: C_8H_8NO oder C_8H_9NO. Dasselbe wird beim Erhitzen unter Indolbildung zersetzt. Behandelt man Oxindol in einer Lösung von 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure mit fein geriebenem Salpeter unter Abkühlung, so wird das aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirende Nitro-oxindol: $C_8H_6(NO_2)NO$, erhalten. Dasselbe ist in Alkalien mit rothgelber Farbe löslich.

Mandelsäure (Phenylglykolsäure): $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$.

Die 1835 von Winckler[4]) entdeckte Mandelsäure entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf das in den Mandeln vorkommende Amygdalin [Wöhler[5])] oder beim längeren Erhitzen von Bittermandelöl mit Blausäure und Salzsäure auf 90°.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in Prismen oder Blättern, die bei 115° schmelzen. Von Oxydationsmitteln wird die Mandelsäure in Benzoësäure übergeführt.

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 583; W. Suida, ibid. (1879) **12**, 1327. — [2]) Vergl. Ber. (1881) **14**, 2332. — [3]) Ber. (1879) **12**, 459, 1313. — [4]) Ann. (1832) **4**, 244; (1836) **18**, 310; Liebig, ibid. (1836) **18**, 319. — [5]) Ann. (1848) **66**, 238.

Jodwasserstoffsäure erzeugt α-Toluylsäure; Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden Wasser und Phenyl-bromessigsäure resp. Phenylchloressigsäure.

Dioxindol (Hydrindinsäure): $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH).CO\\[2]NH\text{———}\end{cases}$.

Das Dioxindol ist bisher nur aus dem Isatin durch Reduktion [mit Natriumamalgam und Wasser oder Zinkstaub und Salzsäure [1])] und durch Oxydation des Oxindols, aber nicht aus der Mandelsäure erhalten worden. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass es als das innere Anhydrid der *o*-Amidomandelsäure zu betrachten ist. In Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich nnd wird aus diesen Lösungsmitteln in durchsichtigen, bei 180° schmelzenden Krystallen, die dem monosymmetrischen Systeme angehören, erhalten. Es geht mit Basen und Säuren Verbindungen ein. Wird Dioxindol mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht das bei 127° schmelzende Acetyldioxindol, welches mit Barytwasser unter Aufnahme von Wasser in Acetyl-*o*-amidomandelsäure (Schmelzp. 142°) übergeht.

Phenylglyoxylsäure: $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Diese Säure wurde zuerst von Claisen [2]) bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht in der Kälte auf Benzoylcyanid und das aus letzterem zunächst entstehende Amid der Phenylglyoxylsäure erhalten. Sie entsteht nach Hunnäus, Breuer und Zincke [3]) auch, neben Mandelsäure und Benzoësäure, bei der Oxydation von Benzoylkarbinol: $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$. Claisen und Morley [4]) erhielten ihren Aethyläther beim Erhitzen von Aethyloxalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl in zugeschmolzenen Röhren bei 150 bis 160°:

$$(C_6H_5)_2Hg + ClCO.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5HgCl + C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5.$$

Sie bildet prismatische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die bei 66° schmelzen. Bei der trockenen Destillation wird sie in Benzoësäure, Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlensäure zerlegt. Natriumamalgam verwandelt sie in Mandelsäure, Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor bei 160° in α-Toluylsäure. Von koncentrirter Schwefelsäure wird sie glatt bei gelindem Erwärmen in Benzoësäure und Kohlenoxyd gespalten; dieselbe Zersetzung erleidet sie durch Salzsäure bei 150°. Eine Lösung von Phenylglyoxylsäure in thiophenhaltigem Benzol nimmt mit Schwefelsäure eine anfänglich tiefrothe, später intensiv blauviolette Färbung an. Diese Reaktion erfolgt auch bei den Derivaten der Phenylglyoxylsäure.

Salze und Aether. Die Salze der Phenylglyoxylsäure krystallisiren gut und sind in Wasser leicht löslich. Weniger löslich sind das Silber-, Baryt-, Blei- und Quecksilberoxydulsalz. Das Kalisalz: $C_6H_5.CO.CO_2K + H_2O$, krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Das Barytsalz: $(C_6H_5O_3)_2Ba$, ist sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich

[1]) A. Baeyer, Ber. (1879) **12**, 1309; W. Suida, ibid. (1879) **12**, 1326. — [2]) Ber. (1877) **10**, 429, 844, 1663; (1879) **12**, 626, 1505. — [3]) Ibid. (1877) **10**, 1486; (1880) **13**, 635. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 1596; vergl. L. Roser, ibid. (1881) **14**, 940, 1750.

und krystallisirt in koncentrisch gruppirten Prismen. Der Methyläther: $C_6H_5.CO.CO.OCH_3$, siedet bei 246 bis 248°, der Aethyläther: $C_6H_5.CO.CO.OC_2H_5$, bei 256 bis 257°.

Das Amid der Phenylglyoxylsäure: $C_6H_5.CO.CO.NH_2$, krystallisirt aus Wasser in Prismen, die bei 90 bis 91° schmelzen. Löst man dasselbe in Alkali auf und leitet in die Lösung Kohlensäure ein, so fällt das bei 64 bis 65° schmelzende Hydrat des Amids aus. Aus diesen beiden Verbindungen entsteht mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure ein dem Amid gleich zusammengesetzter, wahrscheinlich polymerer Körper, der bei 134 bis 135° schmilzt.

Phenylglyoxylnitril [Benzoylcyanid[1]]: $C_6H_5.CO.CN$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanquecksilber und bildet schöne Krystalle, welche bei 34° schmelzen und bei 206 bis 208° destilliren. Mit Salzsäure geht es in Phenylglyoxylsäure über; Fünffachchlorphosphor erzeugt das bei 223 bis 224° siedende Chlorid: $C_6H_5.CCl_2.CN$.

o-Nitrophenylglyoxylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO_2H\\[2]NO_2\end{cases}$.

Das aus *o*-Nitrobenzoylchlorid darstellbare *o*-Nitrobenzoylcyanid: $C_6H_4(NO_2).CO.CN$, welches in schönen, bei 54° schmelzenden Prismen erhalten wird, geht beim längeren Stehen mit rauchender Salzsäure zunächst in das bei 189° schmelzende *o*-Nitrophenylglyoxylsäureamid: $C_6H_4(NO_2)CO.CO.NH_2$, über. Hieraus kann beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs das Kalisalz der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure erhalten werden. Wird dieses Salz mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich die Säure zunächst wasserhaltig in haarfeinen, stark glänzenden Prismen, welche bei 46 bis 47° schmelzen, ab. Durch längeres Liegen im Exsikkator entsteht die wasserfreie Verbindung, welche unter Zersetzung bei 122 bis 123° schmilzt [Claisen und Shadwell[2]].

Reduktionsmittel, am besten Eisenvitriol, verwandeln die Salze der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure in wässeriger Lösung in die Salze der Isatinsäure.

m-Nitrophenylglyoxylsäure[3]: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO_2H\\[3]NO_2\end{cases}$. Bei der Einwirkung von Cyansilber auf Meta-nitrobenzoylchlorid: $C_6H_4(NO_2).COCl$, entsteht das in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche, in Wasser unlösliche, nicht erstarrende *m*-Nitrobenzoylcyanid. Dasselbe geht mit koncentrirter Salzsäure in *m*-Nitrophenylglyoxylsäureamid: $C_6H_4(NO_2)CO.CO.NH_2$, über, welches aus Wasser in weissen, bei 151 bis 152° schmelzenden Prismen krystallisirt. Dieses Amid liefert beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge Ammoniak und das Kalisalz der *m*-Nitrophenylglyoxylsäure, aus welchem die freie Säure auf Zusatz von Salzsäure erhalten wird.

Die Säure ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet Prismen, die bei 77 bis 78° schmelzen. Ihre Salze sind denen der Phenyl-

---

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. (1832) **3**, 267. — [2]) Ber. (1879) **12**, 350, 1945 (Anm.). — [3]) Claisen und Thomson, ibid. (1879) **12**, 1942; (1881) **14**, 1185.

glyoxylsäure sehr ähnlich. Wird die Säure in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol reducirt, so entsteht Meta-isatinsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO_2H\\[3]NH_2\end{cases}$, welche beim vorsichtigen Ausfällen aus der Salzlösung durch Salzsäure in freiem Zustande erhalten wird. Die Meta-isatinsäure ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in farblosen Prismen oder Nadeln, die gegen 270 bis 280° theilweise unter Zersetzung schmelzen. Sie verbindet sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren.

o-Amidophenylglyoxylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO_2H\\[2]NH_2\end{cases}$.

Die *o*-Amidophenylglyoxylsäure oder Isatinsäure entsteht bei der Reduktion von *o*-Nitrophenylglyoxylsäure in alkalischer Lösung, am besten mit Eisenvitriol (Claisen und Shadwell), ferner bei der Behandlung ihres inneren Anhydrids, des Isatins, mit Alkalien. Sie wird aus ihren Salzen auf Zusatz von stärkeren Säuren oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und als ein weisses Pulver erhalten, welches leicht unter Abspaltung von Wasser in Isatin übergeht [Erdmann[1])].

Das Kalisalz bildet blassgelbe Krystalle, das Barytsalz krystallisirt in Blättchen oder Säulen, welche in Wasser schwer löslich sind.

Die Acetylverbindung: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO_2H\\[2]NH.C_2H_3O\end{cases}$, wird aus Acetylisatin und verdünnter Natronlauge erhalten und bildet farblose, bei 141° schmelzende Nadeln [Suida[2])].

Behandelt man die Chlor-, Brom- und Sulfoderivate des Isatins mit Alkalien, so entstehen die Salze der entsprechenden Chlor-, Brom- oder Sulfoisatinsäuren. Die freien Säuren sind nicht bekannt.

Isatin: $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]N\end{cases}\!\!>\!C(OH)$.

Das Isatin, das innere Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure, wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann[3]) und Laurent[4]) durch Oxydation des Indigblaus mit Salpetersäure, Chromsäure oder Ozon erhalten. Baeyer[5]) stellte es 1878 aus dem Oxindol dar, indem er dasselbe in Nitroso-oxindol, dann in Amido-oxindol verwandelte und letzteres oxydirte. Claisen und Shadwell[6]) erhielten 1879 das Isatin aus *o*-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung derselben in *o*-Nitrophenylglyoxylsäure (vergl. Isatinsäure). Nach Baeyer[7]) entsteht Isatin glatt (86 Proc. der theoretischen Ausbeute) beim Kochen einer Lösung von *o*-Nitrophenylpropiolsäure in Alkalien oder alkalischen Erden:

---

[1]) J. pr. Ch. (1841) **24**, 14. — [2]) Ber. (1878) **11**, 585. — [3]) J. pr. Ch. (1841) **24**, 9. — [4]) Ibid. (1842) **25**, 434. — [5]) Ber. (1878) **11**, 1228. — [6]) Ibid. (1879) **12**, 350. — [7]) Ibid. (1880) **13**, 2259; vergl. ibid. (1884) **17**, 142.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C \equiv C.CO_2H \\ [2]NO_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]N\end{cases}\!\!>C(OH) + CO_2.$$

Ueber die Bildung von Isatin aus Dichloressigsäure und Anilin vergleiche das unten aufgeführte Patent Nr. 25136.

Darstellung. 1. Um das Isatin aus Indigblau zu gewinnen, wird nach Laurent[1]) 1 kg Indigo mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, erhitzt und allmälig mit 600 bis 700 g Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht versetzt, bis die blaue Farbe des Indigblaus verschwunden ist. Die gebildete rothbraune Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Das Isatin scheidet sich beim Erkalten der erhaltenen Lösungen ab. — Nach C. A. Knop[2]) erhitzt man 500 g Indigo (50 Proc. Indigblau enthaltend) mit 1,5 Liter Wasser in einer geräumigen Schale und setzt schnell 350 g Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht zu. — E. v. Sommaruga[3]) bedient sich zur Darstellung des Isatins der Chromsäure. 50 g Indigo (60- bis 70procentig) werden fein gepulvert, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, zum Kochen erhitzt und nach und nach mit 30 g Chromsäure versetzt. Man filtrirt, sobald der Schaum grossblasig geworden ist, und kocht den Rückstand noch einige Male mit Wasser aus. Das Isatin scheidet sich aus den braunrothen Filtraten krystallinisch ab. Aus den Mutterlaugen kann es durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Um das Isatin zu reinigen, wird dasselbe in Kalilauge gelöst, fraktionirt mit Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 16 bis 18 Proc. 2. Die beste Methode (Ausbeute 86 Proc.) ist nach Baeyer[4]) das Kochen einer alkalischen Lösung von *o*-Nitrophenylpropiolsäure.

Das Isatin ist leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton und kochendem Wasser, schwerer in Aether, Benzol und kaltem Wasser löslich, unlöslich in Ligroïn. Aus Wasser krystallisirt es in langen Nadeln, aus Alkohol bildet es braune, glänzende Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt theilweise unzersetzt. Das Isatin ist in kaustischen Alkalien ohne Zersetzung löslich und liefert Metallverbindungen; beim längeren Stehen dieser Lösungen, schneller beim Erwärmen, entstehen unter Wasseraufnahme isatinsaure Salze. Wird das Isatin mit koncentrirter Kalilauge destillirt, so wird Anilin gebildet. Ammoniak[5]) und Amine erzeugen mit Isatin unter Abspaltung von Wasser stickstoffhaltige Verbindungen. Leitet man Ammoniakgas durch Aether, in welchem Isatin suspendirt ist, so entsteht das in dunkelgelben Prismen krystallisirende Imesatin: $C_8H_6N_2O$, welches beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien Isatin und Ammoniak liefert. Chlor und Brom führen Isatin in Halogenderivate

[1]) J. pr. Ch. (1842) **25**, 434. — [2]) Ibid. (1866) **97**, 86. — [3]) Ann. (1877) **190**, 369. — [4]) Ber. (1880) **13**, 2259. — [5]) Vergl. besonders E. v. Sommaruga, Ann. (1877) **190**, 367; (1878) **194**, 85.

über, welche früher als Ausgangsmaterial für halogensubstituirte Aniline dienten. Lässt man salpetrige Säure auf Isatin einwirken, so entsteht Nitrosalicylsäure. Salpetersäure, resp. Salpeter und Schwefelsäure, erzeugt das bei 226 bis 230° schmelzende Nitroisatin. Reduktionsmittel bilden aus Isatin verschiedene Produkte. Mit Zink und verdünnten Säuren, Zinkstaub und Eisessig, Schwefelammonium oder Jodwasserstoffsäure entsteht Isatyd: $C_{16}H_{12}N_2O_4$, unter gewissen Bedingungen auch Hydroisatin, bei weiterer Einwirkung Dioxindol, dann Oxindol. Letzteres wird mit Zinn und Salzsäure aus Isatin erhalten. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Isatin in das bei 141° schmelzende Acetylisatin über.

Isatin kondensirt sich in Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure mit allen Gliedern der Thiophenreihe zu blauen Körpern: Mit Thiophen entsteht das von Baeyer[1]) erhaltene Indophenin: $C_{12}H_7NOS$.

Ein Kondensationsprodukt von Isatin mit Pyrrol wurde von V. Meyer[2]) in Gestalt eines tiefblauen Breies bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu wässeriger Isatinlösung und Pyrrol erhalten. Brenzschleimsäure[3]) liefert mit Isatin in koncentrirter Schwefelsäure einen tiefvioletten Farbstoff.

Lässt man Fünffachchlorphosphor (6 bis 7 Thle.) auf Isatin (5 Thle.) einwirken, so entsteht das gegen 180° unter Zersetzung schmelzende Isatinchlorid[4]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CCl\\[2]N=\end{cases}$, welches bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln, wie Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig, Jodwasserstoffsäure, in ein Gemenge von Indigblau und Indigpurpurin übergeht.

Unterwirft man an Stelle des Isatinchlorids die aus den Derivaten des Isatins (Chlorisatin, Bromisatin, Nitroisatin) und Phosphorchlorid erhaltenen substituirten Isatinchloride der Reduktion, so entstehen Substitutionsprodukte des Indigblaus (Chlorindigo, Bromindigo, Nitroindigo) neben den entsprechenden substituirten Indigpurpurinen.

Dr. Paul J. Meyer[5]) in Berlin liess sich ein Patent[6]) (D. R.-P. Nr. 25136 vom 2. März 1883 ab) auf ein Verfahren zur Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen, sowie Ueberführung der letzteren in substituirten Indigo ertheilen.

Der Inhalt dieses Patentes lautet, wie folgt:

Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin, ihre alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukte (Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethyl-

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 1311; (1883) **16**, 1477; (1885) **18**, 2637; vergl. S. 174. — [2]) Ber. (1883) **16**, 2974. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1477. — [4]) Baeyer, Ber. (1878) **11**, 1296; (1879) **12**, 456. — [5]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 924, 2261. — [6]) Dasselbe ist an die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld übertragen.

derivate) oder die entsprechenden Diamine (Phenylendiamin, Toluylendiamin) werden der Einwirkung von Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Essigsäure oder deren Amiden ausgesetzt. Dies kann entweder durch anhaltendes Kochen ihrer Lösungen oder besser durch direktes Zusammenschmelzen eines Gemisches über freiem Feuer geschehen, unter Umständen namentlich bei den flüssigen oder bei niedriger Temperatur schmelzenden Basen schon bei Wasserbadtemperatur.

Die Mengenverhältnisse werden am besten so gewählt, dass auf 1 Molekül Säure 4 Moleküle Base angewendet werden; Abweichungen von diesem Verhältniss verhindern nicht den Eintritt der Reaktion.

Die direkten Einwirkungsprodukte sind substituirte Imesatine, die beim Behandeln mit starken Säuren oder Basen, einzelne schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Imidogruppe leicht gegen Sauerstoff austauschen und Isatin oder substituirtes Isatin liefern; die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Dichlor-essigsäure}}{C_2H_2Cl_2O_2} + 4\,\underset{\text{Anilin}}{NH_2(C_6H_5)} = \underset{\text{Phenyl-imesatin}}{C_{14}H_{10}N_2O} + 2\,NH_2(C_6H_5)HCl + H_2O + 2H \quad . \quad (1)$$

$$C_{14}H_{10}N_2O + H_2O = \underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} + (C_6H_5)NH_2.$$

$$\underset{\text{Dichlor-essigsäure}}{C_2H_2Cl_2O_2} + 4\,\underset{\text{Toluidin}}{NH_2(C_7H_7)} = \underset{\text{Substituirtes Imesatin}}{C_{16}H_{14}N_2O} + 2\,NH_2(C_7H_7)HCl + H_2O + 2H \quad . \quad (2)$$

$$C_{16}H_{14}N_2O + H_2O = \underset{\text{Substituirtes Isatin}}{C_9H_7NO_2} + (C_7H_7)NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Operation wird in der Weise ausgeführt, dass 1 Gewichtstheil Dichloressigsäure beispielsweise mit 3,3 Gewichtstheilen Paratoluidin in offenen Gefässen bei 100° so lange erhitzt wird, bis die zunächst klar und dünnflüssig gewordene Mischung zähflüssig geworden oder erstarrt ist.

Das durch Auslaugen von salzsaurem Salz befreite Produkt, das Imesatin, wird darauf, am besten mit Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen behandelt, wodurch nach den obigen Gleichungen in Folge von Wasserzuführung Paratoluidin und substituirtes Isatin (Methylisatin) entsteht.

Statt der Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Essigsäure oder deren Amiden können auch ihre Aldehyde oder Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Aceton in Anwendung gezogen werden.

Das auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene Isatin oder die substituirten Isatine können auf dem gewöhnlichen Wege durch Ueberführen in das Chlorid und Reduktion desselben, z. B. mittelst Zink- oder Jodwasserstoffes, in Eisessig, in Indigo oder substituirten Indigo verwandelt werden.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung von Isatin oder substituirten Isatinen aus dihalogenisirten Essigsäuren oder deren Amiden und Aldehyden, oder von dihalogenisirtem Aceton einerseits und den oben näher bezeichneten Aminen andererseits durch direktes Zusammenschmelzen oder Kochen ihrer Lösungen und Behandeln des Einwirkungsproduktes mit starken Säuren oder Basen.

2. Die Ueberführung der so gewonnenen substituirten Isatine (Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Naphtylisatin, ihrer halogenisirten und alkylirten Substitutionsprodukte und Amido- und Methylamidoisatin) in substituirten Indigo durch Reduktion ihrer Chloride.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld liessen sich ein Patent (D. R.-P. Nr. 27979 vom 22. December 1883 ab) als Zusatz zum Patent Nr. 25136 ertheilen. Dasselbe lautet:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen.

Die Einwirkung der halogenisirten Essigsäuren geschieht bei den reaktionsfähigeren Aminen, wie Anilin, Toluidin, Phenylendiamin oder Toluylendiamin, besser in Lösungen von Alkohol oder Benzol, weniger vortheilhaft in wässeriger Lösung. Das auf die letztere Weise oder durch Zusammenschmelzen erhaltene Produkt wird durch Einleiten von Luft oder Stehenlassen an der Luft zu Imesatin oxydirt. An Stelle der in D. R.-P. Nr. 25136 genannten Derivate der dihalogenisirten Essigsäuren, der Amide und Aldehyde lassen sich namentlich auch ihre Alkalisalze und ihre Aether als Ausgangsmaterialien zur Vollziehung des beschriebenen Processes verwenden; derselbe erleidet nur insofern eine Abänderung, als bei Anwendung der Salze gleichwie der Amine statt 4 Molekülen nur 3 Moleküle Amin zur Erzielung einer guten Ausbeute an Imesatinen beziehungsweise Isatinen erforderlich sind.

Patentansprüche: 1. Bei der Darstellung von Isatin oder substituirten Isatinen die Anwendung der entsprechenden Alkalisalze und Aether der dihalogenisirten Essigsäuren an Stelle der freien Säuren, ihrer Amide und Aldehyde und dihalogenisirten Acetons.

2. Bei der Darstellung von Isatin oder substituirten Isatinen die Herbeiführung der Oxydation der direkten Einwirkungsprodukte von dihalogenisirten Essigsäuren oder deren Alkalisalzen, Aethern, Amiden und Aldehyden oder von dihalogenisirtem Aceton auf die im D. R.-P. Nr. 25136 genannten Amine.

Hydrozimmtsäure: $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Die Hydrozimmtsäure (Phenylpropionsäure) wurde von Erlenmeyer und Alexejeff[1]) durch Reduktion von Zimmtsäure mit Natriumamalgam zuerst erhalten. Fittig und Kiesow[2]) stellen sie aus α-Tolylcyanid: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$, und alkoholischer Kalilauge dar. Schmidt[3]) bereitete sie aus Zimmtsäuredibromid und Wasserstoff *in statu nascendi*. Nach Fittig und Rügheimer[4]) entsteht sie aus Phenylpropylalkohol bei vorsichtiger Oxydation, nach L. Sesemann[5]) aus Benzylchlorid und Natriumacetessigäther. M. Conrad und W. R. Hodgkinson[6]) erhielten sie bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-benzyläther. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich und bildet lange, feine, bei 47,5° schmelzende Nadeln. Ihr Siedepunkt liegt bei 280°. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird sie in Benzoësäure verwandelt. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt mit Hydrozimmtsäure ein Gemenge von Paranitro- und Ortho-nitrohydrozimmtsäure, von denen die erstere bei 164° schmilzt. Wird dieses Gemenge der beiden Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht *p*-Amidohydrozimmtsäure und Hydrokarbostyril.

---

[1]) Ann. (1862) **121**, 375; (1866) **137**, 327. — [2]) Ibid. (1870) **156**, 249; Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 166. — [3]) Ann. (1863) **127**, 319. — [4]) Ber. (1873) **6**, 215. — [5]) Ibid. (1873) **6**, 1086; (1877) **10**, 758. — [6]) Ibid. (1877) **10**, 254; Ann. (1878) **193**, 298.

Dibromhydrozimmtsäure: $C_6H_5.CHBr — CHBr.CO_2H$.

Die Dibromhydrozimmtsäure (oder das Zimmtsäuredibromid) wird bei der Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Zimmtsäure erhalten [A. Schmidt[1])]. Sie entsteht nach Glaser[2]) auch beim Auflösen von Phenylbrommilchsäure in Bromwasserstoffsäure. Nach Fittig und Binder[3]) wird sie am leichtesten beim Zusammenbringen von Brom mit Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff dargestellt.

Die Säure bildet farblose, in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 196° schmelzende Blättchen. Beim Kochen mit Wasser geht sie in β-Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure über. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Hydrozimmtsäure umgewandelt. Lässt man alkoholisches Kali auf Dibromhydrozimmtsäure einwirken, so entsteht ein Gemenge von α- und β-Bromzimmtsäure, welches erst beim längeren Kochen in Phenylpropiolsäure verwandelt wird.

Der Methyläther[4]) schmilzt bei 117°, der Aethyläther bei 69°, der Normalpropyläther bei 23°. Beim Kochen mit benzoësaurem Silber geht der Aethyläther in den bei 109° schmelzenden Dibenzoyläther der Phenylglycerinsäure: $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, über, woraus beim Erhitzen mit Aetzkali neben Benzoësäure die Phenylglycerinsäure (Stycerinsäure) erhalten werden konnte. Dieselbe schmilzt bei circa 117°.

Ortho-nitrodibromhydrozimmtsäure (Ortho-nitrozimmtsäuredibromid):

$$C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CHBr — CHBr.CO_2H\\ [2]NO_2\end{cases},$$

entsteht nach Baeyer[5]), wenn man *o*-Nitrozimmtsäure in flüssiges Brom einträgt oder Bromdampf auf die Säure — jedoch nicht im Sonnenlichte — einwirken lässt. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet die Säure farblose, kurze Nadeln, welche gegen 180° unter Zersetzung und Bildung von Spuren von Indigblau schmelzen. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Blättchen. Der Aethyläther der Säure schmilzt bei 110 bis 111°, der Methyläther bei 98 bis 99°. In kaustischen Alkalien löst das Dibromid sich farblos und ohne Zersetzung auf; diese Lösung geht beim längeren Stehen in *o*-Nitrophenylpropiolsäure, dann in Isatin über; beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub wird Indol gebildet.

Hydrokarbostyril: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\end{cases}$.

Das innere Anhydrid der Ortho-amidohydrozimmtsäure, das Hydrokarbostyril, wurde von Buchanan und Glaser[6]) durch Reduktion des Gemenges

[1]) Ann. (1863) **127**, 319. — [2]) Glaser, ibid. (1868) **147**, 91. — [3]) Fittig und Binder, ibid. (1879) **195**, 140. — [4]) R. Anschütz und L. P. Kinnicutt, Ber. (1878) **11**, 1220; (1879) **12**, 538. — [5]) Ibid. (1880) **13**, 2257. — [6]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 193; Ueber die Konstitution vergl. Ber. (1882) **15**, 2103.

von *o*- und *p*-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure gebildet wird. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 160° schmelzenden Nadeln, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirbar sind.

Bei der Behandlung mit Fünffachchlorphosphor geht es nach Baeyer[1]) in Dichlorchinolin über, woraus sich durch Reduktion Chinolin erhalten lässt.

In analoger Weise können, wie Baeyer und Jackson zeigten, Homologe des Hydrokarbostyrils in die entsprechenden Homologen des Chinolins umgewandelt werden.

Phenylmilchsäure: $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Diese Säure wurde von C. Glaser[2]) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Phenylchlormilchsäure oder Phenylbrommilchsäure dargestellt. Nach Fittig und Binder[3]) entsteht sie einfacher schon beim Kochen von Phenylbrompropionsäure oder von Phenyljodpropionsäure mit Wasser oder einer wässerigen Lösung von Soda neben Styrol, Zimmtsäure und Bromwasserstoff, resp. Jodwasserstoff. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bildet Nadeln, die bei 93 bis 94° schmelzen. Beim Erhitzen auf 180° wird sie in Wasser und Zimmtsäure gespalten. Salzsäure verwandelt sie in Phenylchlorpropionsäure (Chlorhydrozimmtsäure): $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$; in analoger Weise wirken Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure ein und erzeugen Phenylbrompropionsäure: $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ (Schmelzp. 137,5°) und Phenyljodpropionsäure: $C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$ (Schmelzp. 120°). Die beiden letzten Säuren werden auch einfacher aus Zimmtsäure und den Halogenwasserstoffsäuren erhalten. Die Konstitution der Phenylmilchsäure und der mit derselben in Beziehung stehenden Substanzen wurde von E. Erlenmeyer[4]) aufgeklärt.

Phenylchlormilchsäure: $C_6H_5.CH(OH) — CHCl.CO_2H$.

Man erhält nach Glaser das Natronsalz dieser Säure, wenn man in eine Lösung von Zimmtsäure (70 g) in Soda (84 g in 2 Liter Wasser) so lange Chlor einleitet, bis Pflanzenfarben gebleicht werden. Hierauf wird der Ueberschuss von Chlor mit Schwefelkohlenstoff entfernt, der Rückstand mit Salzsäure (150 ccm) versetzt, um die unveränderte Zimmtsäure niederzuschlagen, filtrirt und abgedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Phenylchlormilchsäure in Lösung geht.

Die Säure ist sehr leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten mit 1 Mol. Krystallwasser in hexagonalen Blättchen, die bei 70 bis 80° schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 104°. Durch Behandeln mit Alkalien wird sie in Phenyloxyakrylsäure verwandelt.

Phenylbrommilchsäure: $C_9H_9BrO_3 = C_6H_5.CH(OH) — CHBr.CO_2H$, bildet sich beim Kochen von Dibromhydrozimmtsäure mit Wasser und schmilzt bei 125°.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 1320. — [2]) Ann. (1868) **147**, 86. — [3]) Ibid. (1879) **195**, 138; vergl. H. Kast, ibid. (1881) **206**, 24. — [4]) Ber. (1879) **12**, 1607; (1880) **13**, 303.

o-Nitrophenylchlormilchsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH).CHCl.CO_2H\\[2]NO_2\end{cases},$$

wird nach Baeyer[1]) erhalten, wenn man Chlor in eine Lösung von *o*-Nitrozimmtsäure in Natronlauge einleitet. Sie schmilzt bei 119 bis 120°; beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln geht sie in Indol über. Alkoholisches Kali verwandelt sie in Ortho-nitrophenyloxyakrylsäure.

Phenyloxyakrylsäure: $C_9H_8O_3$,

entsteht nach Glaser[2]) bei der Behandlung von Phenylchlormilchsäure oder Phenylbrommilchsäure mit alkoholischer Kalilauge und wird aus ihren Salzen als Oel, das zu glänzenden Blättern erstarrt, abgeschieden. Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich schnell in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd (Oxystyrol): $C_6H_5.CH_2.COH$.

o-Nitrophenyloxyakrylsäure: $C_9H_7O_3(NO_2)$,

wurde von Baeyer[3]) bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Ortho-nitrophenylchlormilchsäure dargestellt und krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln; aus der alkalischen Lösung wird sie in Form sechsseitiger Blättchen abgeschieden. Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, beständiger Niederschlag.

Die Säure beginnt über 110° zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und geht zum Theil in Indigblau über. Dieselbe Zersetzung findet beim Erhitzen der Säure mit Phenol oder Eisessig statt, doch ist die Ausbeute in allen Fällen nur sehr gering.

Zimmtsäure: $C_9H_8O_2 = C_6H_5.CH=CH.CO_2H$.

Die Zimmtsäure wurde schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts (1780) von Tromsdorff nach längerem Aufbewahren von Zimmtwasser erhalten und dann später öfters als Absonderung des Zimmtöls beobachtet, aber anfangs für Benzoësäure gehalten. Erst Bizio (1826) erklärte beide Säuren für verschieden. Von Dumas und Peligot[4]) (1834) wurde sie zuerst näher untersucht.

Die Säure findet sich in einigen Harzen und Balsamen (Storax, Perubalsam, Tolubalsam, einigen Sorten Benzoëharz) in freiem Zu-

[1]) Ber. (1880) **13**, 2261. — [2]) Ann. (1868) **147**, 98; vergl. Erlenmeyer, Ber. (1880) **13**, 305; Plöchl, Ber. (1883) **16**, 2815. — [3]) Ibid. (1880) **13**, 2262. —, [4]) Ann. (1835) **14**, 56; J. pr. Ch. (1834) **3**, 62.

stande oder bildet sich aus dem in denselben vorkommenden Zimmtaldehyd oder Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) durch Oxydation an der Luft. Sie wird ferner durch Oxydation von Zimmtalkohol erhalten. Nach Bertagnini entsteht sie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd [1]):

$$C_6H_5.COH + CH_3.COCl = C_6H_5.CH=CH.CO_2H + HCl.$$

Nach Perkin [2]) wurde sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium in Gegenwart des wasserentziehenden Essigsäureanhydrids dargestellt:

$$C_6H_5.COH + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH=CH.CO_2Na+H_2O.$$

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik [3]) entsteht sie, wenn man Benzalchlorid mit essigsaurem Natrium erhitzt:

$$C_6H_4.CHCl_2+2CH_3.CO_2Na=C_6H_5.CH=CH.CO_2H+2NaCl+C_2H_4O_2.$$

An Stelle des essigsauren Natrons empfahlen die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning [4]) essigsaures Blei. Dieselben [5]) liessen sich ein Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure oder deren Substitutionsprodukten aus Benzylidenaceton oder dessen Substitutionsprodukten und unterchlorigsauren, unterbromigsauren oder unterjodigsauren Salzen patentiren. Die Bildung der Zimmtsäure nach diesem Verfahren verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O + 3NaOCl = C_9H_7CO_2Na + CHCl_3 + 2NaOH.$$

Darstellung. 1) 3 Thle. Benzaldehyd, 3 Thle. wasserfreies essigsaures Natrium und 10 Thle. Essigsäureanhydrid werden einige Stunden am aufsteigenden Kühlrohr erhitzt, dann mit Wasser behandelt und nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen Benzaldehyds mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Zimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

2) 1 Thl. Benzalchlorid und 2 bis 3 Thle. geschmolzenes und fein gepulvertes essigsaures Natron (oder essigsaures Kali oder ein Gemenge beider Salze) werden gemischt und in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Schmelzkessel oder in einem Autoklaven während 10 bis 20 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das Schmelzprodukt wird darauf in Wasser vertheilt, mit Natronlauge schwach übersättigt und im Wasserdampfstrome bis zur Entfernung der flüchtigen Oele destillirt. Der Destillationsrückstand wird heiss filtrirt und das in Lösung befindliche zimmtsaure Natron durch Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Zimmtsäure wird nach dem völligen Erkalten filtrirt, ausgewaschen, gepresst, getrocknet und durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt.

---

[1]) Ann. (1856) **100**, 126; vergl. Kraut, Ann. (1868) **147**, 110. — [2]) Ber. (1875) **8**, 1599. — [3]) D. R.-P. Nr. 17467 vom 14. August 1880 und Zusatz D. R.-P. Nr. 18232 vom 16. Februar 1881; Ber. (1882) **15**, 969. — [4]) D. R.-P. Nr. 18064 vom 19. Januar 1881. Erloschen. Ber. (1882) **15**, 1469. — [5]) D. R.-P. Nr. 21162 vom 2. Juli 1882 ab.

Zur Wiedergewinnung des überschüssigen essigsauren Natrons ist es indessen zweckmässig, die alkalische Lösung des zimmtsauren Natrons durch Abdampfen so weit zu koncentriren, bis eine erkaltete und filtrirte Probe auf Salzsäurezusatz keine Zimmtsäure mehr ausscheidet. Die eingedampfte Salzmasse wird dann abgekühlt, das abgeschiedene zimmtsaure Natron abfiltrirt und auf Zimmtsäure verarbeitet, während das in der Mutterlauge befindliche essigsaure Natron durch ferneres Eindampfen und Krystallisiren in bekannter Weise rein und kochsalzfrei erhalten werden kann.

In derselben Weise lässt sich das Benzalbromid und das Benzalchlorobromid an Stelle von Benzalchlorid verwenden.

Aus den substituirten Benzalchloriden werden in analoger Weise die substituirten Zimmtsäuren dargestellt.

3) 30 kg Benzalchlorid werden mit 90 kg wasserfreiem Bleiacetat in einem geeigneten Apparat circa 6 Stunden auf 120 bis 140° erhitzt, und dann der Masse circa 30 kg wasserfreies Natriumacetat zugesetzt. Nun erhitzt man 18 bis 20 Stunden auf 180 bis 200°. Die so erhaltene Schmelze wird zunächst mit Wasser ausgekocht, und nach dem Erkalten die Zimmtsäure mit 30 kg Soda und 300 kg Wasser aus dem Rückstande ausgezogen. Durch Eindampfen erhält man rohes zimmtsaures Natrium, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Benzaldiacetat kann auch durch Lösungsmittel wie Aether, Benzol und dergleichen von dem Chlorblei getrennt und dann mit Natriumacetat erhitzt werden. Ersetzt man das Benzaldiacetat durch seine Derivate, so erhält man Derivate der Zimmtsäure.

4) 15 Thle. Benzylidenaceton werden mit einer Lösung von 48 Thln. Brom in 650 Thln. Natronlauge von 4 Proc. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Sobald sich in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachweisen lässt, ist das Keton in Zimmtsäure übergegangen, welche mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird.

Die Zimmtsäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und bildet feine Nadeln oder grosse, durchsichtige Prismen, welche bei 133° schmelzen. Sie siedet bei 290°. Mit Basen liefert sie krystallisirende Salze, welche den entsprechenden Salzen der Benzoësäure sehr ähnlich sind. Oxydationsmittel verwandeln die Zimmtsäure in Benzaldehyd und Benzoësäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Benzoësäure und Essigsäure übergeführt. Lässt man Natriumamalgam auf Zimmtsäure einwirken, so entsteht Hydrozimmtsäure. Zimmtsäure verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff[1]), in Eisessig auch mit Salzsäure[2]) und erzeugt damit Brom- und Chlorderivate der Hydrozimmtsäure; sie nimmt ein Molekül Brom auf und geht in Dibromhydrozimmtsäure über. Leitet man Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung, so entsteht Phenyldichlorpropionsäure. Salpetersäure verwandelt die Zimmtsäure nach Beilstein und Kuhlberg in ein Gemenge von

[1]) Fittig und Binder, Ann. (1879) **195**, 131. — [2]) Erlenmeyer, Ber. (1881) **14**, 1867.

o-Nitrozimmtsäure und *p*-Nitrozimmtsäure, welches am besten dadurch getrennt wird, dass man aus demselben das Gemenge der Aethyläther darstellt und letztere durch Krystallisation aus Alkohol isolirt. Wird Zimmtsäure mit 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure [1]) und einem dieser Säure gleichen Volumen Wasser gekocht, so entsteht ein Gemenge von Distyrol: $C_{16}H_{16}$, und Distyrensäure: $C_{17}H_{16}O_2$.

Der Aethyläther der Zimmtsäure: $C_6H_5.CH = CH.CO_2.C_2H_5$, wird beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Zimmtsäure erhalten und bildet eine bei 271° siedende Flüssigkeit. Der Methyläther schmilzt bei 33,4° und siedet bei 263° (R. Anschütz und L. Kinnicutt).

o-Nitrozimmtsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH.CO_2H \\ [2]NO_2\end{cases}$.

Die Ortho-nitrozimmtsäure wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg [2]) in reinem Zustande erhalten.

Zur Darstellung derselben trägt man 1 Thl. Zimmtsäure nach und nach unter fleissigem Umrühren in circa 6 Thle. rauchende, auf 0° abgekühlte Salpetersäure ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und schliesslich mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Nitroprodukte werden hierauf abfiltrirt, mit Wasser und dann mit Alkohol abgewaschen, um unangegriffene Zimmtsäure zu entfernen, und schliesslich einige Male mit Alkohol ausgekocht. Hierbei bleibt die *p*-Nitrozimmtsäure grösstentheils zurück, während die *o*-Nitrozimmtsäure und etwas Parasäure in Lösung gehen. Um die *o*-Nitrozimmtsäure rein darzustellen, wird das aus den alkoholischen Auszügen erhaltene Gemenge der beiden Nitrosäuren mit absolutem Alkohol übergossen und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Lösung gebracht. Der Aethyläther der Para-nitrozimmtsäure scheidet sich sofort in reinem Zustande in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Nach einiger Zeit wird filtrirt, der Aether der Ortho-nitrozimmtsäure aus dem Filtrat mit Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Aus dem Aether wird die Säure (Ausbeute 60 Proc. von der angewandten Zimmtsäure) durch Behandeln mit Alkalien erhalten.

Die Ortho-nitrozimmtsäure ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol löslich und bildet Krystalle, die bei 240° schmelzen.

Durch koncentrirte Schwefelsäure wird sie blau gefärbt; dabei entsteht aber weder Indigblau noch dessen Sulfosäuren. Brom verbindet sich mit *o*-Nitrozimmtsäure — jedoch nicht im Sonnenlichte — zu *o*-Nitrodibromhydrozimmtsäure. Reduktionsmittel, am besten Eisenvitriol und Barytwasser, führen die *o*-Nitrozimmtsäure in

[1]) E. Erdmann, Inaug.-Dissert. Strassburg 1881. — [2]) Ann. (1872) **163**, 125; F. Tiemann und J. Oppermann, Ber. (1880) **13**, 2056; A. Baeyer, ibid. (1880) **13**, 2257; (1881) **14**, 125; C. L. Müller, Ann. (1882) **212**, 122; Ber. (1882) **15**, 1454; Drewsen, Ann. (1882) **212**, 150; Ber. (1882) **15**, 1456.

o-Amidozimmtsäure über; daneben entsteht deren inneres Anhydrid, das Karbostyril. Trägt man abwechselnd *o*-Nitrozimmtsäure und Fünffachchlorphosphor in Phosphoroxychlorid ein, so bildet sich das in Aether oder Benzol leicht lösliche, bei 64,5° schmelzende Chlorid der *o*-Nitrozimmtsäure (E. Fischer und H. Kuzel).

o-Nitrozimmtsäureäthyläther: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CH = CH.CO_2.C_2H_5$, bildet nach Friedländer rhombische Krystalle ($a:b:c = 0{,}9265:1:0{,}5174$), welche bei 44° schmelzen.

m-Nitrozimmtsäure: $C_6H_4\{^{[1]}_{[3]}CH = CH.CO_2H$, entsteht nach R. Schiff[1]) beim Erhitzen von Meta-nitrobenzaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid und krystallisirt in langen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Eisenvitriol und Barytwasser oder mit Zinnchlorür geht sie in die bei 180 bis 181° schmelzende Meta-amidozimmtsäure über.

p-Nitrozimmtsäure[2]): $C_6H_4\{^{[1]}_{[4]}CH = CH.CO_2H$, wird, wie oben beschrieben, beim Nitriren der Zimmtsäure neben der Orthosäure erhalten und bildet feine, bei 286° schmelzende Nadeln. Ihr Aethyläther schmilzt bei 138°. Bei der Reduktion wird sie in Para-amidozimmtsäure (Schmelzp. 176°) umgewandelt. Wendet man hierbei als Reduktionsmittel Zinn und Salzsäure an, so entsteht gleichzeitig *p*-Amidostyrol. Koncentrirte Salpetersäure verwandelt die *p*-Nitrozimmtsäure und dren Aether in der Kälte in Nitrokörper, welche die Nitrogruppe in der Seitenkette haben [Friedländer[3])].

o-Amidozimmtsäure: $C_6H_4\{^{[1]}_{[2]}CH = CH.CO_2H$.

Die Ortho-amidozimmtsäure wird nach F. Tiemann und J. Oppermann[4]) am leichtesten durch Reduktion von Ortho-nitrozimmtsäure in einer Lösung von Barytwasser mit Eisenvitriol dargestellt. Das hierbei gebildete Barytsalz derselben wird zunächst durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in heissem Wasser gelöst und mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt die Amidosäure in gelben, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln aus.

Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Von Alkalien und Säuren wird sie leicht auf-

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 1782; Tiemann und Oppermann, ibid. (1880) **13**, 2060. — [2]) Mitscherlich, J. pr. Ch. (1841) **22**, 193; E. Kopp, Jahresb. f. Ch. 1861, 418; Chiozza, Ann. (1853) **86**, 260; Bender, Ber. (1881) **14**, 2359. — [3]) Ibid. (1881) **14**, 2575; (1883) **16**, 848; Ann. (1885) **229**, 210. — [4]) Ber. (1880) **13**, 2061.

genommen und liefert mit denselben Salze. Wird sie längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in ihr inneres Anhydrid, in das von Chiozza entdeckte, von ihm aus roher Nitrozimmtsäure und Schwefelammonium erhaltene Karbostyril über. Salpetrige Säure verwandelt sie in *o*-Kumarsäure (Schmelzp. 207 bis 208°).

Kumarin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH \\ [2]O\text{——}CO\end{cases}$.

Das innere Anhydrid der *o*-Kumarsäure oder Kumarin kommt in einigen Pflanzen vor, z. B. in dem Waldmeister, im Steinklee und in den Tonkabohnen. Künstlich kann es durch Kochen von Salicylaldehyd mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid auf ca. 140° dargestellt werden. Es schmilzt bei 67° und siedet bei 290 bis 290,5°.

Phenylpropiolsäure[1]): $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C\equiv C.CO_2H$.

Diese Säure wird beim Kochen von α-Bromzimmtsäure und daher auch von Dibromhydrozimmtsäure mit alkoholischem Kali erhalten. Sie entsteht auch, wenn man β-Bromstyrol oder Acetenylbenzol mit Natrium und Kohlensäure behandelt.

Sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln. Wird sie mit Wasser erhitzt, so entsteht Kohlensäure und Acetenylbenzol. Durch Natriumamalgam und Wasser wird sie in Hydrozimmtsäure verwandelt. Chromsäure oxydirt sie zu Benzoësäure.

o-Nitrophenylpropiolsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]C\equiv C.CO_2H \\ [2]NO_2\end{cases}$,

entsteht nach Baeyer[2]) leicht, wenn man eine Lösung von *o*-Nitrodibromhydrozimmtsäure in überschüssiger Natronlauge längere Zeit stehen lässt, dann Säure zusetzt und den ausfallenden Niederschlag aus warmem Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet farblose, bei 155 bis 156° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali schwer löslich und krystallisiren schlecht. Die schwerer löslichen Salze der Erden können aus Wasser umkrystallisirt werden. Das Silbersalz ist ein weisser, beim Erhitzen heftig explodirender Niederschlag. Der Aethyläther krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln, die bei 60 bis 61° schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser wird die Ortho-nitrophenylpropiolsäure in Kohlensäure und Ortho-nitrophenylacetylen zerlegt. Alkalien ver-

[1]) C. Glaser, Ann. (1870) **154**, 139. — [2]) Ber. (1880) **13**, 2258.

wandeln die Säure beim Kochen fast quantitativ unter molekularer Umlagerung des *o*-Nitrophenylacetylens in Isatin (Ausbeute 86 Proc. der theoretischen):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]C\equiv C.CO_2H\\[2]NO_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]N\end{cases}\!\!>C(OH) + CO_2.$$

Erwärmt man eine Lösung der Ortho-nitrophenylpropiolsäure — und also auch der Ortho-nitrodibromhydrozimmtsäure — in Alkalien bis zum Kochen und setzt Traubenzucker oder Milchzucker zu, so entsteht reines, vom Indirubin freies Indigblau (Ausbeute 40 Proc. von der Säure; theoretisch 68 Proc.), daneben etwas Isatin. In derselben Weise lässt sich das Indigblau direkt auf der Faser erzeugen, wenn man dieselbe mit einer Lösung von ortho-nitrophenylpropiolsaurem Natron, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft. Die Reduktion der *o*-Nitrophenylpropiolsäure kann auch mit Sulfiden, Sulfhydraten, Polysulfiden, sulfokarbonsauren und äthersulfokarbonsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, insbesondere aber auch mit alkalischen Xanthogenaten bewirkt werden. Die Reduktionsmittel wirken bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bei Anwendung der Xanthogenate tritt die Bildung des künstlichen Indigos vornehmlich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein.

Wird *o*-Nitrophenylpropiolsäure in koncentrirter Schwefelsäure aufgelöst und mit Eisenvitriol oder einer anderen niederen Oxydationsstufe des Eisens, oder mit Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, schwefligsauren Salzen etc. versetzt, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung ein dem Indigblau verwandter Farbstoff, das Indoïn[1]). Dasselbe entsteht, wenn man *o*-Nitrophenylpropiolsäure mit einer Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in koncentrirter Schwefelsäure zusammenbringt. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natrium liefert hingegen auf Zusatz von *o*-Nitrophenylpropiolsäure Indigblau. Wird der Aethyläther der *o*-Nitrophenylpropiolsäure mit koncentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht der isomere Isatogensäureäther, mit Schwefelammonium wird Indoxylsäureäther gebildet.

Indoxylsäure[2]): $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) - CH.CO_2H\\[2]N\end{cases}$.

Die Indoxylsäure (Indogensäure) wird durch Eintragen ihres Aethyläthers in 3 bis 5 Thle. geschmolzenes Aetznatron von ca. 160 bis 180°, bis

---

[1]) Baeyer, Ber. (1881) **14**, 1742. Badische Anilin- und Sodafabrik P.-R. Nr. 14 997 vom 6. Februar 1881. — [2]) Baeyer, ibid. (1881) **14**, 1742; (1882) **15**, 146; D. R.-P. Nr. 17 656 vom 8. Juli 1881.

kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen mehr stattfindet, als Natronsalz erhalten, woraus sie auf Zusatz von Säuren als weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag abgeschieden wird. Sie schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung und geht dabei in Indoxyl (Indogen) über. In verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammen gebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Kupferchlorid, liefert sie glatt Indigblau. Dasselbe entsteht, wenn man eine Lösung der Säure in kohlensaurem Natron mit *o*-Nitrophenylpropiolsäure versetzt. Wird hingegen eine Auflösung der Säure in koncentrirter Schwefelsäure mit *o*-Nitrophenylpropiolsäure behandelt, so bildet sich Indoïn.

Indoxylsäureäther: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) - CH.CO_2.C_2H_5\\ \quad\quad|\quad\quad\quad\quad/\\ [2]N\end{cases}$,

auch Indogensäureäther[1]) genannt, entsteht durch Reduktion von *o*-Nitrophenylpropiolsäureäther mit Ammoniumsulfhydrat oder von Isatogensäureäther mit Zink und Salzsäure und bildet farblose, bei 120 bis 121° schmelzende Prismen. Er ist in Alkalien löslich. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende Acetylverbindung. Wird das Natrium- oder Kaliumsalz mit Jodäthyl erhitzt, so bildet sich Aethyl-indoxylsäureäthyläther. Beim schnellen Erhitzen geht er zum Theil in Indigblau über, im Wasserbade mit koncentrirter Schwefelsäure erwärmt, bildet er quantitativ Indigblausulfosäure.

Aethylindoxylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(O.C_2H_5) - CH.CO_2H\\ \quad\quad|\quad\quad\quad\quad/\\ [2]N\end{cases}$,

wird durch Kochen ihres Aethyläthers mit Baryt in alkoholischer Lösung und darauf folgendes Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken gefällt, welche aus Alkohol in glänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen krystallisiren. Sie ist eine starke Säure. Durch gelindes Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht Indigblau. Salpetrige Säure liefert ein in goldgelben Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat. Wird die Säure zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich Aethylindoxyl: $C_8H_6(C_2H_5)NO$.

Aethylindoxylsäureäther: $C_6H_4\begin{cases}[1]C(O.C_2H_5) - CH.CO_2.C_2H_5\\ \quad\quad|\quad\quad\quad\quad/\\ [2]N\end{cases}$,

bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalium- oder Natriumsalz des Indoxylsäureäthyläthers und krystallisirt in grossen, farblosen, bei 98° schmelzenden Krystallen.

Isatogensäureäthyläther[2]): $C_{11}H_9NO_4$,

wird beim Auflösen des isomeren *o*-Nitrophenylpropiolsäureäthers in koncentrirter Schwefelsäure gebildet. Er krystallisirt in gelben, bei 115° schmel-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 17 656 vom 8. Juli 1881; Ber. (1882) **15**, 745, 775. — [2]) A. Baeyer, Ber. (1881) **14**, 1741; (1882) **15**, 55, 746, 775. D. R.-P. Nr. 17 656 vom 8. Juli 1881.

zenden Nadeln. Durch Reduktionsmittel geht er in Indoxylsäureäther über. Es gelang bisher nicht, die freie Isatogensäure aus dem Aether darzustellen. Lässt man die Lösung des Aethers in Barytwasser längere Zeit stehen, so entsteht *o*-Azobenzoësäure.

o-Benzoylbenzoësäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\[2]CO_2H\end{cases}$.

Diese Säure bildet sich bei der Oxydation des *o*-Benzyltoluols und des *o*-Phenyltolylketons, ausserdem bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Sie krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in langen, bei 93 bis 94° schmelzenden Nadeln. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 127°. Wird sie mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° erhitzt, so entsteht Anthrachinon. Natriumamalgam verwandelt sie zunächst in *o*-Benzhydrylbenzoësäure, welche sich sofort in Wasser und ihr Anhydrid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH.C_6H_5\\ \diagdown\ \diagup\\[2]CO.O\end{cases}$ (Schmelzp. 115°), spaltet; bei weiterer Einwirkung des Amalgams entsteht *o*-Benzylbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.C_6H_5\\[2]CO.OH\end{cases}$ (Schmelzp. 114°). Wird *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und Zinkchlorid erhitzt, so bildet sich Mono-oxydiphenylphtalid. Benzol und Aluminiumchlorid liefern mit *o*-Benzoylbenzoësäure oder besser mit dem aus 1 Thl. *o*-Benzoylbenzoësäure und 2 Thln. Essigsäureanhydrid erhaltenen gemischten Anhydrid der *o*-Benzoylbenzoësäure und Essigsäure (Schmelzp. 112°) Diphenylphtalid. Mit Toluol entsteht Phenyltolylphtalid.

m-Benzoylbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\[3]CO_2H\end{cases}$, wird nach Ador erhalten, wenn man das aus dem Chlorid der Isophtalsäure, Benzol und Aluminiumchlorid darstellbare Chlorid: $C_6H_5.CO.C_6H_4.COCl$, mit Wasser erhitzt. Sie entsteht auch[2]) beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Benzoylchlorid und etwas Chlorzink. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 161°.

p-Benzoylbenzoësäure[3]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\[4]CO_2H\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von *p*-Benzyltoluol oder *p*-Tolylphenylketon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Sie krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, welche bei 194° schmelzen.

Triphenylmethankarbonsäure und die Phtaleïne.

Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bilden sich unter Austritt von Wasser eigenthümliche Kondensationspro-

---

[1]) Plascuda und Zincke, Ber. (1873) **6**, 907; Friedel und Crafts, Compt. rend. **86**, 1368; Behr und van Dorp, Ber. (1874) **7**, 17, 578; v. Pechmann, ibid. (1880) **13**, 1612; (1881) **14**, 1865. — [2]) O. Döbner, Ann. (1881) **210**, 278; Ber. (1881) **14**, 648; Ador, ibid. (1880) **13**, 320. — [3]) Zincke, Ann. (1872) **161**, 98; Ber. (1871) **4**, 510; Kollarits und Merz, ibid. (1873) **6**, 539.

dukte, welche von A. Baeyer[1]), dem Entdecker dieser Reaktion, als Phtaleïne bezeichnet wurden. Der Ausdruck ist dann später auch auf die analogen Substanzen übertragen worden, welche beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit tertiären Basen gebildet werden.

Einige Phenole, z. B. Resorcin, gehen direkt mit Phtalsäureanhydrid Verbindungen ein, andere, z. B. Karbolsäure, bedürfen der Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie koncentrirter Schwefelsäure, Zinnchlorid und dergleichen.

Bei allen diesen Kondensationen treten 2 Mol. des Phenols mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid zu einem Phtaleïn zusammen. Es hängt jedoch von der Konstitution des Phenols ab, ob ein oder mehrere Moleküle Wasser abgespalten werden. Im letzteren Falle werden unter Austritt von Wasser aus den Hydroxylgruppen der Phenolreste Anhydride gebildet. Die Entstehung des Phenolphtaleïns aus Phtalsäureanhydrid und Karbolsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Phtalsäure-anhydrid)}}{C_8H_4O_3} + 2\,\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_6O} = \underset{\text{(Phenol-phtaleïn)}}{C_{20}H_{14}O_4} + H_2O.$$

Hingegen findet bei der Bildung von Fluoresceïn, dem aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin entstehenden Phtaleïn, Anhydridbildung statt:

$$\underset{\text{(Phtalsäure-anhydrid)}}{C_8H_4O_3} + 2\,\underset{\text{(Resorcin)}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{(Fluoresceïn)}}{C_{20}H_{12}O_5} + 2\,H_2O.$$

Anfangs nahm Baeyer an, dass jeder der beiden Phenolreste in den Phtaleïnen mit einer CO-Gruppe des Phtalsäurerestes vereinigt ist, dass die Phtaleïne also symmetrisch konstituirt sind:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4.OH\\CO.C_6H_4.OH\end{cases}$$

(Phenolphtaleïn)

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_3\begin{cases}OH\\ \\O.\end{cases}\\ \\CO.C_6H_3\begin{cases}\\OH\end{cases}\end{cases}$$

(Fluoresceïn)

Diese Anschauung erschien jedoch weniger sicher, als es gelang, das Phenolphtaleïn beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Dioxybenzophenon überzuführen:

$$C_{20}H_{14}O_4 + H_2O = C_6H_5.CO_2H + CO(C_6H_4.OH)_2.$$

---

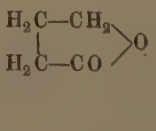
[1]) Ber. (1871) **4**, 457, 555, 658; (1874) **7**, 968; (1876) **9**, 1230; Ann. (1876) **183**, 1; (1880) **202**, 36.

Nach dieser Reaktion war eine asymmetrische Struktur des Phenolphtaleïns, wie sie durch die Formel: $C_6H_4\begin{cases}C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}\\O\\C{=}O\end{cases}$, ausgedrückt wird, nicht unwahrscheinlich. Da man der Kalischmelze jedoch keine grosse Bedeutung für die Entscheidung von Stellungsfragen beilegte, indem bei derselben oft das Eintreten von Hydroxylgruppen beobachtet worden war, so fand die letzte Formel keinen Anklang. Dieses änderte sich jedoch durch eine Untersuchung von Hessert[1]) über den aus Phtalsäurechlorid und Reduktionsmitteln entstehenden Körper: $C_8H_6O_2$, welcher als der Aldehyd der Phtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}COH\\COH\end{cases}$, betrachtet wurde. Hessert zeigte, dass dieser Substanz die bisher angenommene Konstitution nicht zukommt, sondern dass sie das innere Anhydrid einer Säure von der Formel: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\CO.OH\end{cases}$, ist, demgemäss die Zusammensetzung:

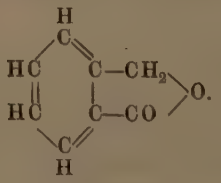
$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\text{—}\\[2]CO.O\end{cases},$$

besitzt. Er nannte den Körper Phtalid.

Das Phtalid ist in seiner Bildungsweise aus Phtalylchlorid und in seinem Verhalten vollständig analog dem von Saytzeff[2]) durch Reduktion des Succinylchlorids erhaltenen inneren Anhydrid der normalen Oxybuttersäure: $C_2H_4\begin{cases}CH_2\text{—}\\CO.O\end{cases}$. Auch darin stimmen die beiden Körper überein, dass die beiden Kohlenstoffatome der Gruppe — $CH_2.O.OC$ — durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind:



(Anhydrid der normalen Oxybuttersäure)

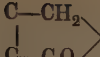


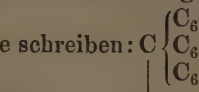
(Phtalid)

Nach dem Vorgange von Fittig[3]) werden derartige Anhydride von Oxysäuren als Laktone bezeichnet. In denselben ist der Laktonring:

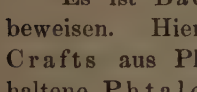
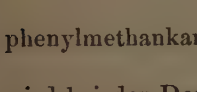
---

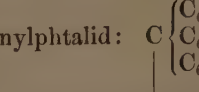
[1]) Ber. (1877) **10**, 1445; (1878) **11**, 237; (1879) **12**, 646. — [2]) Ann. (1874) **171**, 258; Ber. (1880) **13**, 1061; (1881) **14**, 2687. — [3]) Ann. (1880) **200**, 62.

 , vorhanden. v. Pechmann[1]) hat vorgeschlagen, die gefärbten, resp. färbenden Laktone als Laktonfarbstoffe zu bezeichnen.

Es schien nun nicht unwahrscheinlich, dass den Phtaleïnen ebenfalls eine dem Phtalid entsprechende Formel zukommen könne, dass das Phenolphtaleïn z. B. als ein Phtalid aufzufassen sei, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch den Rest: $C_6H_4.OH$, vertreten sind, wie dieses schon in der oben angeführten Formel ausgedrückt ist. Letztere kann man auch in folgender Weise schreiben:  ,

wobei das Phenolphtaleïn als das innere Anhydrid einer Dioxytriphenylkarbinolkarbonsäure: $C(OH)\begin{cases}(C_6H_4.OH)_2\\C_6H_4.CO_2H\end{cases}$, erscheint.

Es ist Baeyer gelungen, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen. Hierbei verfuhr er wie folgt. Das von Friedel und Crafts aus Phtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhaltene Phtalophenon ist nach Baeyer ein Diphenylphtalid:  , weil es beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali in Triphenylmethankarbonsäure:  , übergeht. Aus letzterer wird bei der Destillation mit Barythydrat Kohlensäure und Triphenylmethan erhalten. Hiernach erscheint das Phtalophenon als das innere Anhydrid einer Triphenylkarbinolkarbonsäure: $C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4.CO.OH\end{cases}$.

Behandelt man nun das Diphenylphtalid mit Salpetersäure, so entsteht ein Gemenge von Dinitrodiphenylphtaliden, aus dem sich kein einheitlicher Körper abscheiden lässt. Dagegen liefert das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt bei der Krystallisation ein einheitliches Diamidodiphenylphtalid: 

(Schmelzp. 179 bis 180°), welches bei der Einwirkung der salpetrigen Säure in Phenolphtaleïn übergeht. Letzteres ist daher als Di-

[1]) Ber. (1882) **15**, 883; vergl. Nencki und Sieber, J. pr Ch. (1881) **23**, 537; Rosicki, Ber. (1880) **13**, 208; Damm und Schreiner, ibid. (1882) **15**, 555.

oxydiphenylphtalid: $C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.CO.O\end{cases}$, aufzufassen. Hieraus ergiebt sich naturgemäss die Konstitution der übrigen Phtaleïne; sie sind Abkömmlinge des Diphenylphtalids, Oxyderivate (oder Amidoderivate) des Anhydrids der Triphenylkarbinolkarbonsäure oder deren Homologen.

Behandelt man die Phtaleïne in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so werden sie zu den sogenannten Phtalinen reducirt. Dieselben sind Abkömmlinge der Triphenylmethankarbonsäure, resp. deren Homologen und stehen daher zu den Phtaleïnen in demselben Verhältniss, wie die Leukaniline zu den Rosanilinen oder die Leukorosolsäuren zu den Rosolsäuren:

$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\H\end{cases}$ (Paraleukanilin)

$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\H\end{cases}$ (Paraleukorosolsäure)

$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.CO.OH\\H\end{cases}$ (Phenolphtalin)

$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4\\NH\end{cases}$ (Pararosanilin)

$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4\\O\end{cases}$ (Pararosolsäure)

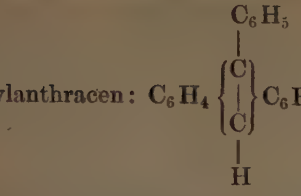
$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.CO\\O\end{cases}$ (Phenolphtaleïn)

Sehr interessant ist die Umwandlung, welche die Phtaline unter dem Einfluss der koncentrirten Schwefelsäure erfahren. Sie gehen nämlich dadurch, oft schon in der Kälte, unter Wasserstoffabspaltung in Derivate des Phenylanthracens, in die sogenannten Phtalidine über. Diese Reaktion findet schon bei der Triphenylmethan-*o*-karbonsäure statt, welche durch koncentrirte Schwefelsäure in Phenylanthranol verwandelt wird:

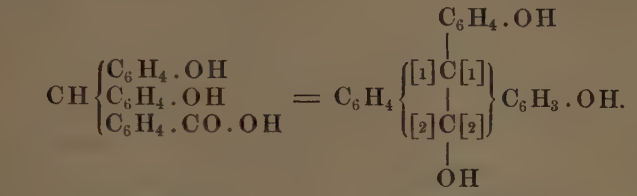
$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4.CO.OH\end{cases} = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\|\\[1]C[1]\\|\\[2]C[2]\\|\\OH\end{matrix}\right\}C_6H_4 + H_2O.$$

(Triphenylmethankarbonsäure) (Phenylanthranol)

Wird das Phenylanthranol mit Zinkstaub destillirt, so entsteht

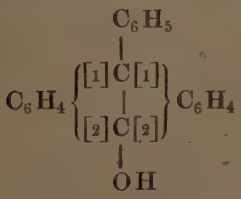
Phenylanthracen: 

Aus Phenolphtalin wird durch koncentrirte Schwefelsäure Phenolphtalidin gebildet:

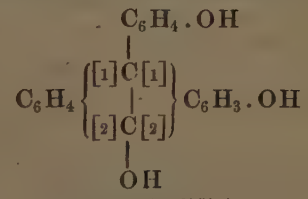


(Phenolphtalin) (Phenolphtalidin)

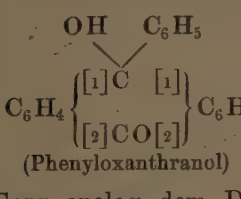
Oxydationsmittel führen die Phtalidine in die den Phtaleïnen isomeren Phtalideïne über, welche ebenfalls als Abkömmlinge des Phenylanthracens, resp. dessen Homologen zu betrachten sind. Das Phenylanthranol liefert bei der Oxydation das dem Anthrachinon entsprechende Phenyloxanthranol, das Phenolphtalidin geht in Phenolphtalideïn über:



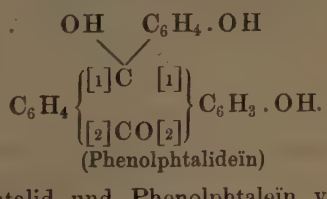
(Phenylanthranol)



(Phenolphtalidin)

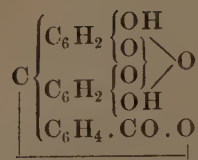


(Phenyloxanthranol)

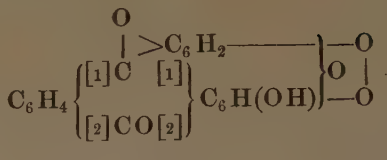


(Phenolphtalideïn)

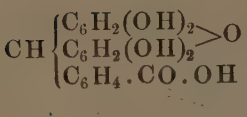
Ganz analog dem Diphenylphtalid und Phenolphtaleïn verhält sich in allen seinen Reaktionen das aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallussäure entstehende Galleïn: $C_{20}H_{10}O_7$. Bei der Reduktion geht es in das dem Phenolphtalin entsprechende Gallin über. Wird letzteres mit koncentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht das dem Phenolphtalidin analoge Coerulin, welches bei der Oxydation in Coeruleïn verwandelt wird. Die Konstitution des Galleïns und seiner Abkömmlinge ergiebt sich aus folgenden Formeln:



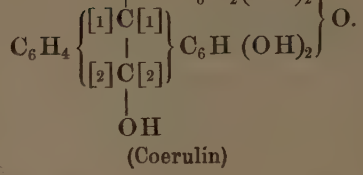
(Galleïn)



(Coeruleïn)



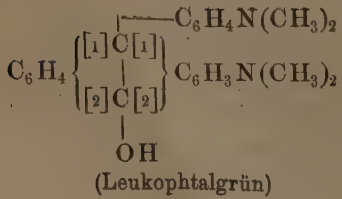
(Gallin)



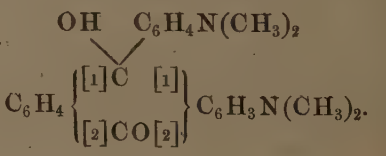
(Coerulin)

Weiter besteht eine Analogie zwischen den genannten Hydroxylderivaten der Triphenylmethankarbonsäure und den genannten Derivaten des Phenylanthracens einerseits und dem Dimethylanilinphtaleïn und den Abkömmlingen desselben andererseits. Wird nämlich das aus Dimethylanilin, Phtalsäurechlorid oder Phtalsäureanhydrid und Chlorzink erhaltene Dimethylanilinphtaleïn: $C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[2]CO.O\end{cases}$, reducirt, so wird es in das der Triphenylmethankarbonsäure, dem Phenolphtalin und dem Gallin entsprechende Dimethylanilinphtalin: $CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[2]CO.OH\end{cases}$, verwandelt.

Neben dem Dimethylanilinphtaleïn bildet sich, besonders wenn Phtalylchlorid zur Darstellung des ersteren dient, ein schöner, intensiv grüner Farbstoff, das Phtalgrün: $C_{24}H_{24}N_2O_2$. Dasselbe ist isomer mit Dimethylanilinphtaleïn und lässt sich in eine bei 235 bis 236° schmelzende Leukobase überführen, welcher die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}N_2O$ zukommt. Sowohl das Phtalgrün als die Leukobase liefern bei dem Behandeln mit Salpetersäure Phtalsäure. Sie sind aller Wahrscheinlichkeit nach als Abkömmlinge des Phenylanthracens zu betrachten, und kämen ihnen dann folgende Formeln zu:

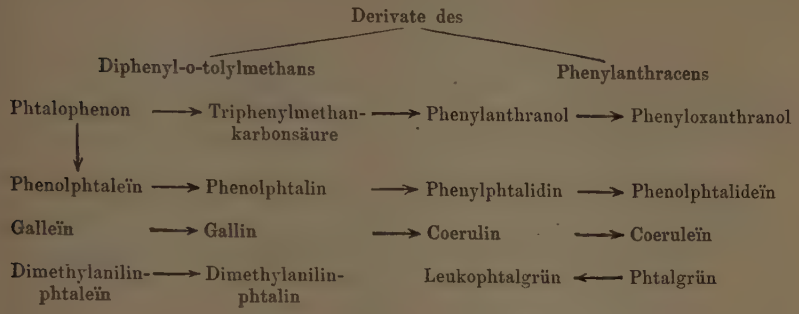


(Leukophtalgrün)



(Phtalgrün)

Der Zusammenhang zwischen den genannten Abkömmlingen der Triphenylmethankarbonsäure und des Phenylanthracens geht aus folgender Zusammenstellung hervor:



Triphenylmethan-*o*-karbonsäure[1]): $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[2]CO_2H\end{cases}$.

Diese Säure bildet sich bei der Reduktion von Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Darstellung. Man kocht Diphenylphtalid mit koncentrirter alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, d. h. bis das Diphenylphtalid vollständig in Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure übergegangen ist, fügt dann Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Aus der verdünnten und filtrirten Flüssigkeit wird die Triphenylmethankarbonsäure auf Zusatz von Säure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Eisessig, sowie in heissem Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Sie ist eine starke Säure, welche kohlensauren Kalk in der Wärme zersetzt. Bei der Destillation mit Barythydrat geht sie glatt in Triphenylmethan und Kohlensäure über. Wasserentziehende Mittel führen sie in Phenylanthranol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)\\[2]C(OH)\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}[1]\\[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (Schmelzp. 141 bis 142°) über. Hierzu ist Phosphorchlorid, Phosphorsäureanhydrid oder am besten koncentrirte Schwefelsäure geeignet. Wird die Säure mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, so entsteht Diphenylphtalid.

Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure[2]): $C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4[2]CO_2H\end{cases}$,

ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in alkalischer Lösung. Die letztere entsteht beim Erwärmen von Diphenylphtalid mit alkoholischer

---

[1]) A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 52; Ber. (1879) **12**, 644. — [2]) Ann. (1880) **202**, 50.

Natronlauge, bis nach dem Wegkochen des Alkohols auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Wird die erhaltene Lösung der Säure mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich nicht Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure, sondern sofort deren inneres Anhydrid, das Diphenylphtalid, ab. Zinkstaub führt die Säure in alkalischer Lösung in Triphenylmethan-*o*-karbonsäure über.

Diphenylphtalid, Phtalophenon[1]): $C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\[1]C_6H_4\cdot[2]CO\cdot O\end{cases}$.

Das Diphenylphtalid entsteht beim Versetzen der Lösung eines Salzes der Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure mit Salzsäure, bei der Oxydation von Triphenylmethan-*o*-karbonsäure in Eisessig mit Chromsäure und beim Behandeln von Phtalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid. Es wird nach v. Pechmann[2]) auch beim Behandeln von *o*-Benzoylbenzoësäure- oder *o*-Benzoylbenzoësäure-Essigsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid erhalten.

Darstellung. In ein Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkrystallisirtem Benzol, welches genau auf der Temperatur 40° gehalten wird, wird Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zum Aufhören der Reaktion eingetragen. Nach Beendigung der Operation, welche ungefähr zwei Stunden dauert und 60 bis 70 g Aluminiumchlorid erfordert, wird der grösste Theil des überschüssigen Benzols abdestillirt, und die zurückbleibende, dickflüssige Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgekocht, bis sie fest und bröckelig wird. Sie wird dann zur Reinigung in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenylphtalid in farblosen, kleinen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. von dem angewandten Phtalylchlorid.

Das Diphenylphtalid schmilzt bei 115°. Es löst sich mit grüngelber Farbe in koncentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen wird diese Lösung violett, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenyloxanthranols bildet. Wird Diphenylphtalid mit einem grossen Ueberschuss von koncentrirter, alkoholischer Kali- oder Natronlösung gekocht, so entsteht das Kali- resp. Natronsalz der Triphenylkarbinol-*o*-karbonsäure. Beim Eintragen von Diphenylphtalid in 10 Thle. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 entsteht ein Gemenge von Dinitroderivaten (Schmelzp. 75 bis 95°). Wird dasselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt und das erhaltene Produkt aus Alkohol krystallisirt, so scheidet sich zuerst aus der Lösung Di-*p*-amidodiphenylphtalid vom Schmelzp. 179 bis 180° in diamantglänzenden Krystallen ab. In der Mutterlauge ist noch eine bei 205° schmelzende, isomere Verbindung enthalten.

---

[1]) Friedel und Craffts, Compt. rend. (1877) **84**, 1392; Jahresb. f. 1877, 321; A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 50; Ber. (1879) **12**, 642. — [2]) Ibid. (1881) **14**, 1865.

Di-*p*-amidodiphenylphtalid[1]: $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[2]CO.O\end{cases}$,

entsteht bei der Reduktion des Gemenges von Nitrokörpern, welches bei der Nitrirung von Diphenylphtalid erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure.

Nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff werden die gebildeten Basen mit kohlensaurem Natron ausgefällt, und der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich zunächst diamantglänzende, aus dicken Platten bestehende Krystalle des Di-*p*-amidodiphenylphtalids ab. Aus der eingedampften Mutterlauge wird noch eine isomere Base (Schmelzp. 205°) in geringerer Menge gewonnen.

Das Di-*p*-amidodiphenylphtalid ist unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Wasser oder Benzol. In amorphem Zustande wird es von Alkohol und Aether ziemlich leicht, in krystallisirtem dagegen ziemlich schwer aufgenommen. Von Essigsäure wird es mit rothvioletter Farbe, von Salzsäure ohne Färbung gelöst. Koncentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Anthrachinon. Wird es mit Holzgeist und wenig Salzsäure vier Stunden auf 180° erhitzt, so liefert es einen grünen Farbstoff, welcher mit Dimethylanilinphtaleïn identisch zu sein scheint.

Tetramethyldi-*p*-amidodiphenylphtalid, Dimethyl-anilinphtaleïn: $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[2]CO.O\end{cases}$

entsteht nach O. Fischer[2] beim Erhitzen von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid oder Phtalylchlorid und Chlorzink, anfangs im Wasserbade, dann bei 120 bis 125°; bei der Anwendung von Phtalylchlorid entsteht gleichzeitig Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Phtalgrün.

Es ist leicht in Benzol und Toluol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn löslich, ebenso in Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Wasser und bildet bei 190 bis 191° schmelzende Prismen. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure liefert es in Wasser leicht lösliche Salze, das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln. Reduktionsmittel führen das Dimethylanilinphtaleïn in Dimethylanilinphtalin: $C_{24}H_{26}N_2O_2 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[2]CO_2.H\end{cases}$ über. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei ca. 200° schmelzenden Blättchen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol löslich sind. Es besitzt den Charakter einer Amidosäure, da es sowohl in verdünnten Alkalien, als auch in Säuren löslich ist. Bei der Destillation mit Barythydrat geht es in Tetramethyldiamidotriphenylmethan über.

---

[1]) Ann. (1880) **202**, 66. — [2]) Ber. (1876) **9**, 1753; (1877) **10**, 952; (1879) **12**, 1691; Ann. (1881) **206**, 92; vergl. auch A. Baeyer, ibid. (1880) **202**, 67.

p-Oxytriphenylmethan-*o*-karbonsäure[1]): $CH\begin{cases}C_6H_5\\ [1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[2]CO_2H\end{cases}$,

wird bei der Reduktion von *p*-Oxydiphenylphtalid in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhalten und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 210° schmelzenden Nadeln. Dasselbe wird in alkalischer Lösung schon langsam an der Luft, sofort durch rothes Blutlaugensalz in Oxydiphenylphtalid verwandelt. Koncentrirte Schwefelsäure führt es in Monoxyphenylanthranol über.

p-Oxydiphenylphtalid[2]): $C_{20}H_{14}O_3 = C\begin{cases}C_6H_5\\ [1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[2]CO\,.\,O\end{cases}$,

entsteht nach v. Pechmann beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und Chlorzinn auf 115 bis 120° und bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 155° schmelzende Krystalle, welche in Wasser und Ligroïn fast unlöslich, in allen übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In koncentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, beim Erwärmen spaltet es sich schon bei 100° in Phenol und *o*-Benzoylbenzoësäure; aus letzterer entsteht Anthrachinon. Beim Schmelzen mit Kali wird das Oxydiphenylphtalid in Benzoësäure und *p*-Oxybenzophenon gespalten. Essigsäureanhydrid liefert ein bei 135 bis 136° schmelzendes Acetylderivat. Brom erzeugt ein bei 196° schmelzendes Dibromderivat: $C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_2Br_2(OH)\\ C_6H_4\,.\,CO\,.\,O\end{cases}$, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Dibromphenol und Anthrachinon über geht. Zinkstaub führt das Oxydiphenylphtalid in alkalischer Lösung in Oxytriphenylmethankarbonsäure über.

Di-*p*-oxytriphenylmethan-*o*-karbonsäure, Phenolphtalin[3]):

$$C_{20}H_{16}O_4 = CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[2]CO_2H\end{cases},$$

entsteht bei der Reduktion von Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Darstellung. Phenolphtaleïn wird mit koncentrirter Natronlauge und Zinkstaub etwa eine halbe Stunde gekocht und dann nach dem Verdünnen mit Wasser in einen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure gegossen. Man erwärmt hierauf die bläuliche Flüssigkeit so lange gelinde, bis das anfangs flockig ausgeschiedene Phtalin krystallinisch geworden ist, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und behandelt ihn sofort mit heissem Alkohol. Zu der abfiltrirten alkoholischen Lösung wird Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt, worauf sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit mit weissen, aus

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 1616. — [2]) v. Pechmann, Ber. (1880) **13**, 1613. — [3]) A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 80.

kleinen, koncentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallen von Phtalin erfüllt.

Das Phtalin ist in Wasser etwas löslicher, als das Phtaleïn und bildet daraus, bei langsamem Erkalten krystallisirt, sehr kleine, bei 225° schmelzende Nadeln. Durch Reduktionsmittel wird es gewöhnlich nicht angegriffen; Natriumamalgam in saurer Lösung liefert Phenolphtalol (Schmelzp. 190°).

Das Phenolphtalin ist eine starke Säure, welche kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt beim Erwärmen mit Wasser leicht zerlegt. Die farblose alkalische Lösung färbt sich an der Luft langsam, bei Zusatz von rothem Blutlaugensalz oder Permanganat sofort unter Bildung von Phenolphtaleïn roth. Von koncentrirter Schwefelsäure wird das Phenolphtalin in Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol) übergeführt. Essigsäureanhydrid verwandelt es in das bei 146° schmelzende Diacetylphtalidin, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt. Fünffachchlorphosphor liefert nicht die entsprechende Dichlortriphenylmethankarbonsäure, resp. deren Chlorid, sondern Kondensationsprodukte. Die betreffende Säure (Schmelzp. 205 bis 206°) kann jedoch durch Reduktion von Phenolphtaleïnchlorid in alkoholischer Natronlauge mit Zinkstaub erhalten werden. Brom führt das Phenolphtalin in Tetrabromphenolphtalin über. Dasselbe entsteht auch bei der Reduktion von Tetrabromphenolphtaleïn und schmilzt bei 205°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 165 bis 166°. Beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 200° wird Phenolphtalin nicht angegriffen.

Di-*p*-oxydiphenylphtalid, Phenolphtaleïn[1]):

$$C_{20}H_{14}O_4 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[4]OH\\ [1]C_6H_4[2]CO.O\end{cases}.$$

Beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid findet keine Reaktion statt. Erwärmt man jedoch die beiden Substanzen bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, so färbt sich die Masse gelbroth unter Bildung des Phtaleïns. Die beste Ausbeute wird bei Anwendung von Zinnchlorid erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen ist die billigere Schwefelsäure, obgleich die Ausbeute an Phenolphtaleïn geringer ist, vorzuziehen. Das Phenolphtaleïn entsteht ausserdem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Di-*p*-amidodiphenylphtalid.

Darstellung. 1. 3 Thle. Phtalsäureanhydrid, 4 Thle. Phenol und 5 Thle. Zinnchlorid werden 5 Stunden lang auf 115 bis 120° erwärmt. Die Ausbeute und Qualität des Produktes wird durch längeres Erhitzen verringert. Nach Beendigung der Reaktion wird die erhaltene braunrothe Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirt, wäscht die ungelöst bleibende, gelbe körnige Masse mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit kohlensaurem Natron. Hierauf wird von dem Zinnniederschlage abfiltrirt, und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei das Phtaleïn sich in beinahe

[1]) A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 68; Ber. (1876) **9**, 1230.

reinem Zustande als ein hellgelbes Krystallpulver abscheidet. 2. Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g koncentrirter, destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt 10 bis 12 Stunden auf 115 bis 120° mit der Vorsicht, dass die Temperatur auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heisse Schmelze wird hierauf in siedendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern desselben so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Die hierbei abfallenden Waschwasser werden durch Eindampfen koncentrirt und lassen nach längerem Stehen fast die ganze Menge der nicht in Phtaleïn umgewandelten Phtalsäure auskrystallisiren. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe, körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtaleïn mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenprodukt gebildeten Phtaleïnanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleïns setzt sich dabei als sandiges, gelblich weisses Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Thle. des Rohproduktes mit 60 Thln. absolutem Alkohol und 5 Thln. trockener Thierkohle $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Thln. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf $\frac{2}{3}$ des Volumens eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleïnkrystalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmässig so, dass man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kaltem Wasser vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Sekunden stehen lässt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Koliren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers verschwindet. Die Menge der abgeschiedenen Krystalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man thut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestilliren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene, ganz reine Produkt wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der Flüssigkeit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit abzugiessen und noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Krystallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phtaleïn beträgt bei gut geleiteter Operation circa 75 Proc. des Phtalsäureanhydrids.

Das Phenolphtaleïn ist wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in Krystallkrusten. Aether löst das amorphe Phtaleïn leicht, das krystallisirte schwer. Frisch gefällt schmilzt das amorphe Phtaleïn unter kochendem Wasser, in krystallinischem Zustande nicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 253°. Von kalter Schwefelsäure wird das Phenolphtaleïn ohne Veränderung gelöst, bei 100° entsteht eine Sulfosäure, bei circa 200° Oxyanthrachinon. Salpetersäure erzeugt bei mässiger Einwirkung Nitroprodukte, bei stärkerer Nitrophenole. Das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure, welche schlecht charakterisirte

Salze liefert. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit Leichtigkeit gelöst.

Die Lösung ist in koncentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett; sehr stark verdünnte Lösungen zeigen einen dunkeln Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze des Gelb. Ueberschuss an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Roth durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Addition von Wasser unter Bildung einer Dioxytriphenylkarbinolkarbonsäure. Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phtaleïn als Indikator beim Titriren benutzen kann. Wird Kohlensäure durch eine mit Phtaleïn gesättigte alkalische Lösung geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst weinroth und setzt einen röthlichen Niederschlag ab, der schliesslich unter Entfärbung der Flüssigkeit farblos wird. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefällt. Ammoniak löst das Phtaleïn mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich krystallinisches Phtaleïn abscheidet. Wegen dieser geringen Verwandtschaft zu Ammoniak wird das Phtaleïn auch durch Salmiak in freiem Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser nehmen das Phtaleïn mit violetter Farbe auf. Die Verbindungen des Phtaleïns mit anderen Metallen sind sehr locker. Alaun und Kupfersalze fällen aus der alkalischen Lösung freies Phenolphtaleïn, mit essigsaurem Blei entsteht ein röthlicher Niederschlag. Das Silbersalz ist ein violetter, ziemlich beständiger Niederschlag.

Wird Phenolphtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht eine Diacetylverbindung: $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, welche aus Holzgeist in tafelförmigen, bei 143° schmelzenden Krystallen anschiesst. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phenolphtaleïn in das bei 155 bis 156° schmelzende, Di-*p*-chlordiphenylphtalid: $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = C\begin{cases}(C_6H_4Cl)_2\\ C_6H_4 . CO . O\end{cases}$, welches aus Alkohol oder Eisessig in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Kochen mit alkoholischem Kali in die entsprechende, in alkalischer Lösung existenzfähige Karbinolkarbonsäure übergeht. Lässt man Brom auf Phenolphtaleïn einwirken, so entsteht Tetrabromphenolphtaleïn: $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.

Zur Darstellung dieses Körpers mischt man 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig und trägt diese Flüssigkeit langsam in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein. Beim Erkalten krystallisiren ca. 7,5 Thle. reines Tetrabromphenolphtaleïn aus; der in der Mutterlauge gelöst gebliebene Theil kann durch Abdampfen gewonnen werden. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, kurzen Nadeln, die bei 220 bis 230° schmelzen. In Alkalien ist er mit violetter Farbe löslich. Koncentrirte Schwefelsäure führt ihn beim starken Erhitzen in Dibromoxyanthrachinon und Dibromphenol

(Schmelzp. 56°) über. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 134° schmelzende Acetylverbindung: $C_{24}H_{14}Br_4O_6$, welche aus Alkohol krystallisirbar ist.

Wird Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub gekocht, so entsteht Phenolphtalin. Beim Schmelzen mit Kali wird glatt Benzoësäure und Di-*p*-oxybenzophenon gebildet. Ammoniak liefert beim Erhitzen Diimidophenolphtaleïn.

Diimidophenolphtaleïn[1]: $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH \\ [1]C_6H_4[4]OH \\ [1]C_6H_4[2]C(NH).NH\end{cases}$,

entsteht, wenn man 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 10 Thln. wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Es wird aus der gelb gewordenen Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, dann nochmals in Alkohol gelöst und während des Verdampfens des letzteren von Zeit zu Zeit mit Benzol versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich wasserhelle Krystalle der Verbindung aus. Das Diimidophenolphtaleïn ist wenig in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Eisessig löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 265 bis 266° schmelzen. Die Verbindung ist eine schwache Säure. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein krystallisirendes Acetylderivat.

Tetrabromdiimidophenolphtaleïn: $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$, entsteht in ganz entsprechender Weise wie die vorige Verbindung aus Tetrabromphenolphtaleïn und schmilzt bei 280°. Durch salpetrige Säure wird es in Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn: $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$, umgewandelt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein bei 241° schmelzendes Acetylderivat: $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$.

Benzolresorcinphtalin[2]: $CH\begin{cases}C_6H_5 \\ [1]C_6H_3\begin{cases}[4]OH \\ [4]OH\end{cases} \\ [1]C_6H_4\ [2]CO_2H\end{cases}$,

isomer mit Phenolphtalin, wird bei der Reduktion von Benzolresorcinphtaleïn mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung erhalten. Es schmilzt bei 184°.

Benzolresorcinphtaleïn[3]: $C_{20}H_{14}O_4 = C\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_4.CO.O\end{cases}$, isomer mit

Phenolphtaleïn und Korallinphtaleïn, wird bei einstündigem Erhitzen von 2 Thln. *o*-Benzoylbenzoësäure mit 1 Thl. Resorcin im Oelbade auf 195 bis 200° erhalten. Es ist schwer in Wasser, leicht in den meisten Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Ligroïn und schmilzt bei 113 bis 114°; nach dem Schmelzen und Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 175 bis 176°. Mit Chloroform liefert der Körper eine Verbindung: $C_{20}H_{14}O_4 + CHCl_3$, welche glasglänzende, in Chloroform schwer lösliche Krystalle bildet. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 137° schmelzende Acetylverbindung. Brom (2 Mol.)

[1] A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 112. — [2] v. Pechmann, Ber. (1881) **14**, 1862. — [3] v. Pechmann, ibid. (1881) **14**, 1860.

bildet ein bei 219° schmelzendes Dibromid, ein grosser Ueberschuss von Brom erzeugt Tribromresorcin (Schmelzp. 103°) und Benzoylbenzoësäure. Zinkstaub führt die Substanz in Dioxytriphenylmethankarbonsäure (Benzolresorcinphtalin) über.

Benzolpyrogallolphtaleïn[1]: $C_{20}H_{14}O_5 = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(OH)_3\\C_6H_4.CO.O\end{cases}$,

wird beim Erhitzen von 2 Thln. *o*-Benzoylbenzoësäure mit 1 Thl. Pyrogallussäure auf 195 bis 200° erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig glänzende, zusammenhängende, vierseitige Täfelchen, welche 1 Mol. Essigsäure enthalten. Es schmilzt bei 189 bis 190°. In Wasser ist es kaum, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich. In Ligroïn ist es unlöslich. Die frisch bereitete Lösung in Alkalien ist schön grün, wird aber bei längerem Stehen allmälig, beim Aufkochen sofort braun. Die Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist rothbraun, beim Erwärmen derselben entsteht Anthrachinon. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 231° schmelzende Acetylverbindung: $C_{20}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$. Eisessig und Zinkstaub bilden eine Trioxytriphenylmethankarbonsäure.

Di-*p*-oxy-di-*m*-methyltriphenylmethan-*o*-karbonsäure,

o-Kresolphtalin[2]: $C_{22}H_{20}O_4 = CH\begin{cases}[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\[4]OH\end{cases}\\[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\[4]OH\end{cases}\\[1]C_6H_4\ [2]CO_2H\end{cases}$.

Das *o*-Kresolphtalin entsteht bei der Behandlung einer stark alkalischen Lösung von *o*-Kresolphtaleïn mit Zinkstaub und wird durch Auflösen in heissem Alkohol und Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 217 bis 218°. Koncentrirte Schwefelsäure führt es in *o*-Kresolphtalidin über. Essigsäureanhydrid verwandelt es in ein bei 138 bis 140° schmelzendes Acetylderivat. Von Brom wird es in Dibrom-*o*-kresolphtalin: $C_{22}H_{18}Br_2O_4$, übergeführt. Dasselbe entsteht auch durch Reduktion von Dibrom-*o*-kresolphtaleïn mit Zinkstaub in alkalischer Lösung; es schmilzt bei 236°.

o-Kresolphtaleïn[3]: $C_{22}H_{18}O_4 = C\begin{cases}[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\[4]OH\end{cases}\\[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\[4]OH\end{cases}\\[1]C_6H_4\ [2]CO.O\end{cases}$.

Das *o*-Kresolphtaleïn wird durch Erhitzen von *o*-Kresol und Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinnchlorid gebildet. Schwefelsäure ist als Kondensationsmittel weniger geeignet.

Darstellung. 2 Thle. *o*-Kresol, 3 Thle. Phtalsäureanhydrid und 2 Thle. Zinntetrachlorid werden 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Die erhaltene kantharidenschimmernde Schmelze wird durch überhitzten Wasser-

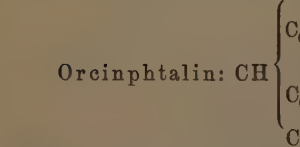
[1]) v. Pechmann, Ber. (1881) **14**, 1864. — [2]) A. Baeyer und Fraude, Ann. (1880) **202**, 168. — [3]) Ann. (1880) **202**, 153; Ber. (1879) **12**, 238.

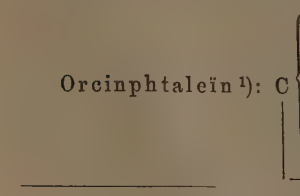
dampf von Kresol möglichst befreit, dann in möglichst koncentrirter Natronlauge gelöst und die Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Der erhaltene Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei das Phtaleïn sich als ein amorpher, fleischfarbener Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Man lässt die Lösung in feinem Strahl in viel Wasser fliessen. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Phtaleïn in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Das *o*-Kresolphtaleïn ist schwer in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. In den ätzenden Alkalien löst es sich ähnlich dem Phenolphtaleïn mit violetter Farbe.

Die Farbe der Lösung ist bläulicher als die des Phenolphtaleïns und zeigt in verdünntem Zustande ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett. Bei einer Lösung von Phenolphtaleïn von gleicher Intensität beginnt die Absorption erst nach der Linie *d*.

Es schmilzt bei 213 bis 214°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 73 bis 75° schmelzende Diacetyl-*o*-kresolphtaleïn: $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$, welches in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich ist. Die entsprechende Dibenzoylverbindung schmilzt bei 195 bis 196°. Wird *o*-Kresolphtaleïn in alkoholischer Lösung mit der gleichen Menge Brom behandelt, so entsteht das bei 255° schmelzende Dibrom-*o*-kresolphtaleïn: $C_{22}H_{16}Br_2O_4$. Dasselbe löst sich in verdünnten, ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. Lässt man einen Ueberschuss (6 Thle.) Brom auf *o*-Kresolphtaleïn einwirken, so entsteht Bromkresol und Monobrommono-*o*-kresolphtaleïn: $C_{15}H_{11}BrO_4$. Letzteres schmilzt bei 228°. Salpetersäure verwandelt das *o*-Kresolphtaleïn in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure in das bei 240° schmelzende Dinitro-*o*-kresolphtaleïn. Erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. *o*-Kresolphtaleïn, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. koncentrirter Schwefelsäure, so entsteht Methyloxyanthrachinon. In analoger Weise wird aus Dibrom-*o*-kresolphtaleïn, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure Brommethyloxyanthrachinon gebildet. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von *o*-Kresolphtaleïn mit Zinkstaub entsteht *o*-Kresolphtalin.

Orcinphtalin:  , wird bei der Reduktion von Orcinphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhalten. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure löslich. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 211°.

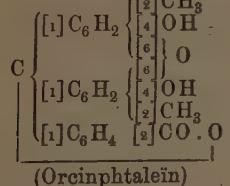
Orcinphtaleïn[1]:  , entsteht beim Erhitzen von Orcin

[1]) E. Fischer, Ann. (1876) **183**, 63.

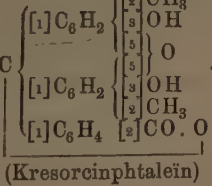
mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. Es ist in Wasser, Aether, Benzol und Toluol unlöslich, löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton und heisser Essigsäure und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, farblosen Prismen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es eine bei 220° schmelzende Diacetylverbindung. Mit Salzsäure vereinigt es sich zu einer rothen Verbindung von der Formel: $C_{22}H_{16}O_5 . HCl$. Brom liefert in allen Lösungsmitteln fast unlösliches Tetrabromorcinphtaleïn: $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Kresorcinphtaleïn[1]): $C_{22}H_{16}O_5$. Während das Orcin: $C_6H_3\{[1]CH_3, [3]OH, [5]OH$, beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid nur bei Gegenwart wasserentziehender Mittel reagirt und ein farbloses Phtaleïn liefert, entsteht aus dem isomeren Kresorcin [Lutorcin[2]]: $C_6H_3\{[1]CH_3, [2]OH, [4]OH$, und Phtalsäureanhydrid direkt ein dem Fluoresceïn ganz ähnlicher Farbstoff. Derselbe giebt eine farblose, Krystalle bildende, bei 260° schmelzende Acetylverbindung und ein dem Eosin sehr ähnliches Bromderivat, welches Seide rosa färbt.

Da nun auch das Betorcinol[3]): $C_6H_2\{[1]CH_3, [2]CH_3, [3]OH, [5]OH$, bei welchem ebenfalls wie in dem Orcin das zu den beiden Hydroxylgruppen in Metastellung befindliche Kohlenstoffatom nicht mit Wasserstoff, sondern mit einer Methylgruppe vereinigt ist, mit Phtalsäureanhydrid direkt keinen fluoresceïnartigen Körper liefert, hingegen aber mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure ein dem Orcinphtaleïn ähnliches Phtaleïn, so scheint daraus hervorzugehen, dass nur diejenigen Substanzen Fluoresceïne bilden können, welche den dreiwerthigen Rest $= \{[1]H, [3]OH, [5]OH$ enthalten. Bei derartigen Substanzen scheint das hier mit [1] bezeichnete Wasserstoffatom eine besondere Beweglichkeit zu besitzen und leicht bei der Einwirkung der Phtalsäure unter Bildung von Wasser abgespalten zu werden. Dagegen wird bei der Bildung der Phtaleïne aus Phenol, Orcin oder Betorcinol ein Wasserstoffatom entfernt, welches sich zu einer Hydroxylgruppe in der Parastellung befindet. Die beiden isomeren Phtaleïne aus Orcin und Kresorcin besitzen demnach vielleicht folgende Formeln:



(Orcinphtaleïn)



(Kresorcinphtaleïn)

[1]) Ber. (1882) **15**, 298, 1068. — [2]) Henninger und Vogt, Compt. rend. (1882) **94**, 650. — [3]) Ann. (1880) **203**, 301.

Di-*o*-diphenylkarbonsäure, Diphensäure: $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO_2H \\ | \\ [1] \\ | \\ C_6H_4[2]CO_2H \end{matrix}$.

Die Diphensäure wurde von Fittig und Ostermayer[1]) durch Oxydation des Phenanthrenchinons zuerst dargestellt und näher untersucht. G. Schultz[2]) erhielt sie durch Reduktion der aus Diamidodiphenylkarbonsäure aus *m*-Nitrobenzoësäure erhaltenen Dijoddiphenylkarbonsäure (Schmelzp. 262°) mit Natriumamalgam und klärte auf diese Weise ihre Konstitution auf.

Darstellung. 1 Thl. Phenanthrenchinon wird mit 4 Thln. Kaliumdichromat und 6 Thln. koncentrirter Schwefelsäure, welche mit 3 Vol. Wasser verdünnt ist, am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis das Phenanthrenchinon in die Säure übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Die sich abscheidende Säure wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Beim Eindampfen der Mutterlaugen scheiden sich noch beträchtliche Mengen der Säure in Krystallen aus der heissen Lösung ab.

Eigenschaften. Die Diphensäure ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in derben, bei 229° schmelzenden Krystallen. Beim Erhitzen für sich oder mit Acetylchlorid, oder mit koncentrirter Schwefelsäure geht sie in das bei 220° schmelzende Diphensäureanhydrid[3]) über, welches bei längerem Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Diphenylenketon zerfällt. Mit Phenolen liefert Diphensäureanhydrid den Phtaleïnen entsprechende Verbindungen.

Naphtoësäure: $C_{10}H_7.CO_2H$.

Die beiden der Theorie nach möglichen Monokarbonsäuren des Naphtalins sind bekannt. Sie werden als α-Naphtoësäure und β-Naphtoësäure bezeichnet. Beide Verbindungen werden am leichtesten dadurch erhalten, dass man die entsprechenden Monosulfosäuren des Naphtalins (α- und β-) durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz in α-Cyannaphtalin (Schmelzp. 37°; Siedep. 297°) resp. β-Cyannaphtalin (Schmelzp. 66,5°; Siedep. 304 bis 305°) überführt und diese Nitrile mit alkoholischem Kali kocht.

α-Naphtoësäure schmilzt bei 160°.

β-Naphtoësäure schmilzt bei 184°.

---

[1]) Ann. (1873) **166**, 369. — [2]) Ibid. (1879) **196**, 21; (1880) **203**, 96. — [3]) R. Anschütz, Ber. (1877) **10**, 326; C. Gräbe und C. Mensching, ibid. (1880) **13**, 1302.

Oxynaphtoësäuren: $C_{10}H_6(OH)CO_2H$,

werden nach einem Patent von R. Schmitt[1]) durch Erhitzen von Alkalisalzen des α- oder β-Naphtols mit Kohlensäure nach dem für Darstellung der Salicylsäure üblichen Verfahren erhalten.

Darstellung. 1. Durch Behandlung der trockenen Alkalisalze der Naphtole mit trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen die sauren kohlensauren Naphtyläther: $C_{10}H_7O.CO_2Na$. Beim Erhitzen der letzteren in einem Digestor auf 120 bis 140° entstehen die sauren Alkalisalze der Oxynaphtoësäuren. 2. Man kann auch die Alkalisalze sofort in den Digestor bringen und entweder so weit Kohlensäure einpumpen oder feste Kohlensäure hineinschütten, als zur Bildung der naphtylkohlensauren Alkalisalze nothwendig ist. Man lässt zunächst nach dem Verschliessen den Digestor eine Zeit lang stehen und erhitzt dann auf 120 bis 140°.

Die aus α-Naphtol dargestellte Oxynaphtoësäure[2]) ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 185 bis 186° schmelzen. Ihre Salze sind schwer löslich. Eisenchlorid färbt eine Lösung des Kaliumsalzes blau.

Die isomere, aus β-Naphtol erhaltene Säure verhält sich ähnlich der vorigen Verbindung. Eisenchlorid ruft in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violette Färbung hervor.

Chinolinkarbonsäuren.

Es sind zahlreiche Karbonsäuren des Pyridins und Chinolins erhalten worden und zwar meistens durch Oxydation von Derivaten des Pyridins oder Chinolins.

Für unsere Zwecke genügt es, hier diejenigen Patente aufzuführen, in welchen Verfahren zur Darstellung derartiger Verbindungen angegeben sind.

Von diesen Patenten sind bis jetzt folgende ertheilt:

1. D. R.-P. Nr. 32277 vom 25. November 1884 ab, an die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 31240 vom 19. September 1884 ab. — Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Herstellung der naphtylkohlensauren Alkalisalze durch Einwirkung von trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Druck oder unter Anwendung von Druck und Abkühlung auf die Naphtolalkalisalze und Ueberführung dieser trockenen naphtylkohlensauren Alkalisalze durch Erhitzen in luftdicht schliessenden Apparaten auf 120 bis 140° in α- und β-karbonaphtolsaure Alkalisalze. — [2]) Eller, Ann. (1869) **152**, 277; Schäffer, ibid. (1869) **152**, 291.

Verfahren zur Darstellung von Oxychinolin- beziehungsweise Oxychinizinderivaten durch Einwirkung von Acetondikarbonsäuren und deren Estern auf Amine beziehungsweise Hydrazine.

Analog der Einwirkung von Acetessigäthern auf Amine und Hydrazine (Dr. L. Knorr, Ber. 17, 546 u. f.) reagiren auch die Acetondikarbonsäureester mit Aminen und Hydrazinen. Es entstehen hierbei die Aether von Karbonsäuren, von Oxychinaldinen und von Oxychinizinen nach folgender Gleichung:

1. $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5 . NH_2 = H_2O + C_2H_5 . OH + C_{13}H_{13}NO_3$.
2. $C_9H_{14}O_5 + C_6H_5 . NH . NH_2 = H_2O + C_2H_5 . OH + C_{13}H_{14}N_2O_3$.

Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Säuren entstehen die freien Karbonsäuren:

1. $C_{13}H_{13}NO_3 + H_2O = C_2H_5 . OH + C_{11}H_9NO_3$.
2. $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5 . OH + C_{11}H_{10}N_2O_3$.

Aus diesen Säuren lässt sich durch Hitze Kohlensäure abspalten, und man erhält die Oxychinaldine beziehungsweise Oxychinizine, welche nach Dr. L. Knorr durch Einwirkung von Acetonmonokarbonsäureester (Acetessigäther) auf Amine beziehungsweise Hydrazine entstehen.

Zur Darstellung des Methyloxychinizinkarbonsäureäthylesters verfährt man z. B. wie folgt: Ein Gemisch von Acetondikarbonsäureäthylester mit Phenylhydrazin im Verhältniss gleicher Moleküle wird im Wasserbade erhitzt. Es tritt Wasser und Alkohol aus. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu weissen Krystallen des Körpers $C_{13}H_{14}N_2O_3$. Derselbe schmilzt bei 85°, löst sich in kohlensauren Alkalien und in concentrirten Säuren. Beim Verseifen dieses Esters durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren entsteht eine Karbonsäure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O_3$ unter Austritt von Aethylalkohol; dieselbe bildet farblose, bei 134° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure, und es ensteht Methyloxychinizin. Alle oben genannten Körper färben sich mit Eisenchlorid braun. Beim Erhitzen des Methyloxychinizinkarbonsäureäthylesters mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht der Dimethyloxychinizinkarbonsäureäthylester, ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt ca. 247° (wird schon bei 220° weich). Er ist leicht löslich in kaltem Wasser. Die Verseifung zu Dimethyloxychinizinkarbonsäure und zu Dimethyloxychinizin (Antipyrin) geschieht in analoger Weise, wie bei dem Methyloxychinizinkarbonsäureäthyläther.

In gleicher Weise wie Phenylhydrazin giebt Anilin mit Acetondikarbonsäureäthern beim Erhitzen gleicher Moleküle zunächst unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt, das durch weitere Behandlung mit einem Kondensationsmittel, z. B. koncentrirte Schwefelsäure, in ein Chinaldinderivat umgewandelt werden kann.

Durch oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid, oder durch überschüssig angewendetes Hydrazin, entstehen aus obigen Chinizinkarbonsäureäthern Dichinizinkarbonsäureäther. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, krystallisirte Körper.

Analog dem Phenylhydrazin reagiren unter Wasser- und Alkoholaustritt die von Toluidin, Xylidin, Kumidin, Naphtylamin und ihren alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten (Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethylderivaten) erhaltenen Hydrazine. Wie Anilin reagiren die genannten Amidokörper ebenfalls auf Acetondikarbonsäureester und seine alkylirten oder

halogenisirten Substitutionsprodukte; die Einwirkungsprodukte sind substituirte Methyloxychinizine, beziehungsweise Oxychinaldine. Sie gleichen den oben beschriebenen Oxychinizinen, beziehungsweise Chinaldinen im allgemeinen Verhalten, indem sie sowohl basische als saure Eigenschaften zeigen und sich leicht methyliren lassen.

An Stelle der Acetondikarbonsäureester können auch die freien Säuren bedingungsweise Verwendung finden.

Patentansprüche. 1. Darstellung von Oxychinolin- beziehungsweise Oxychinizinkarbonsäureestern beziehungsweise Säuren durch Einwirkung der genannten aromatischen Monamine und Hydrazine auf Acetondikarbonsäureester oder Acetondikarbonsäuren und deren Substitutionsprodukte und Homologe.

2. Darstellung der entsprechenden Oxychinolin- beziehungsweise Oxychinizinkarbonsäuren aus ihren Estern durch Verseifung mittelst Alkalien oder Säuren.

3. a) Darstellung der Alkylderivate der in 1. angeführten Chinolinbeziehungsweise Chinizinderivate nach den bekannten Methoden der Alkylirung. b) Darstellung der alkylirten Derivate der in 1. angeführten Oxychinolin- beziehungsweise Oxychinizinkarbonsäuren durch Verseifung der alkylirten Ester derselben mit Säuren oder Alkalien.

4. Darstellung von Chinolin- beziehungsweise Chinizinkörpern durch Abspaltung von Kohlensäure aus den in 1. erwähnten Chinolin- beziehungsweise Chinizinkarbonsäuren oder deren Alkylderivaten.

5. Darstellung von Dichinizinkarbonsäuren und deren Estern durch Oxydation, d. h. Wegnahme zweier Atome Wasserstoff von zwei Molekülen einer Chinizinkarbonsäure oder deren Alkylester.

2. D. R.-P. Nr. 33 497 vom 21. Februar 1885 ab. Dr. Feodor Just[1]) in Würzburg. Verfahren zur Darstellung substituirter Chinolinderivate aus Imidochloriden und Malonsäure beziehungsweise Acetessigestern.

Wenn man auf Mononatriummalonsäureester beziehungsweise auf Natracetessigester oder auf die Metallverbindung irgend eines substituirten Malonsäureesters beziehungsweise Acetessigesters, z. B. des Methyl- oder Aethylacetessigesters, irgend ein Imidchlorid, z. B. Benzanilidimidchlorid: $C_6H_5 . N = C(C_6H_5)Cl$, zur Einwirkung bringt, so vollzieht sich eine Reaction unter Ausscheidung von Chlornatrium und unter Bildung des durch den Rest des betreffenden Imidchlorids einfach oder zweifach substituirten Malonsäureesters beziehungsweise Acetessigesters.

Wird beispielsweise Malonsäureester im ungefähr zehnfachen Volumen absoluten Aethers gelöst und die einem Atom auf ein Molekül Malonsäureester entsprechende Menge fein geschabtes, metallisches Natrium eingetragen, so entsteht bekanntlich ein weisser Brei von Mononatriummalonsäureester. Wenn zu diesem Benzanilidimidchlorid (1 Molekül) hinzugegeben wird, so tritt sofort eine Reaktion ein. Die erst breiige Masse wird dünnflüssig und scheidet, indem sie sich allmälig gelb färbt, Chlornatrium aus, dessen Menge beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunimmt. Dabei wird das Reaktionsgemisch dunkler gelb, orangefarben, schliesslich tiefroth, dann wieder orangefarben, gelb und zuletzt wieder farblos.

---

[1]) Vergl. Ber. (1885) **18**, 319, 2632; (1886) **19**, 979, 1541.

Sobald dies eingetreten ist (und das ist nach viertelstündigem Erwärmen der Fall), reagirt die Flüssigkeit neutral. Setzt man behufs Lösung des ausgeschiedenen Kochsalzes Wasser zu, hebt die ätherische Schicht von der wässerigen ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt ein fast farbloses Oel, das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, welche aus Alkohol umkrystallisirt grosse harte Krystalle vom Schmelzp. 75° liefert. Die Analysen ergaben mit der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ gut übereinstimmende Resultate.

Die so erhaltenen Krystalle gehören dem monoklinen oder triklinen System an und können bei langsamer Verdunstung der alkoholischen oder ätherischen Lösung als prachtvolle, kubikcentimetergrosse Individuen erhalten werden. Ihre Bildung kann wohl nicht anders als nach dem folgenden Schema verlaufen sein:

$$C_6H_5.N = C(C_6H_5)Cl + NaCH(COOC_2H_5)_2$$
$$= NaCl + C_6H_5.N = C(C_6H_5).CH(COOC_2H_5)_2.$$

Die Ausbeute entspricht jedoch der theoretisch zu erwartenden bei weitem nicht.

Als aus diesem Grunde die alkoholische Mutterlauge von den zuerst auskrystallisirten Massen abgegossen und auf dem Wasserbade eingeengt worden war, schieden sich nach einigem Stehen reichliche Mengen rosettenförmig vereinigter Blätter vom Schmelzp. 160° aus, und aus der schliesslich noch darüber stehenden öligen Flüssigkeit liess sich im Vakuum ein Körper abdestilliren, der bei der Rektifikation an der Luft sich als reiner Malonsäureester vom Siedep. 196° erwies.

Die Elementaranalyse der geschmolzenen und wieder erstarrten Blättchen führte zu der empirischen Formel $C_{33}H_{30}N_2O_4$.

Das Auftreten der Farbenwandlung, die auf die intermediäre Bildung einer Natriumverbindung zurückgeführt werden dürfte (E. Fischer und Koch, Ber. 16, 651. — J. Wislicenus, Ber. d. Königl. Akad. z. München, Sitzg. d. mathem.-physikalischen Klasse v. 1. März 1884. — Allen und Kölliker, Annal. 227, 114), sowie der Umstand, dass beim Destilliren der schliesslich erhaltenen Mutterlauge ein Theil des angewandten Malonsäureesters wieder gewonnen werden konnte, liess vermuthen, es möge in dem Körper $C_{33}H_{30}N_2O_4$ ein zweifach substituirter Malonsäureester vorliegen, gebildet aus dem Monoprodukt nach den folgenden beiden Gleichungen:

I. $C_6H_5.N = C(C_6H_5).CH(COOC_2H_5)_2 + NaCH(COOC_2H_5)_2$
$= CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5.N = C(C_6H_5)CNa(COOC_2H_5)_2.$

II. $C_6H_5.N = C(C_6H_5)CNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5.N = C(C_6H_5)Cl$
$= NaCl + (C_6H_5.N = C[C_6H_5])_2C(COOC_2H_5)_2.$

Diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dass es möglich ist, durch Einwirkung von Natrium auf das Monoprodukt (in Aether) eine Natriumverbindung herzustellen und diese durch Erwärmen mit Benzanilidimidchlorid in den Körper $C_{33}H_{30}N_2O_4$ mit dem Schmelzp. 160° überzuführen.

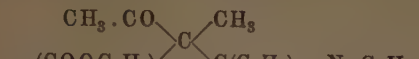
Mit Acetessigester verläuft die Reaktion in genau derselben Weise unter Bildung der Körper:

$C_{19}H_{19}NO_3$ oder $\begin{matrix} CH_3.CO \\ (COOC_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \end{matrix}$

und

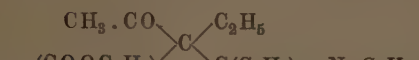
$C_{32}H_{28}N_2O_3$ oder $\begin{matrix} CH_3.CO \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \\ C(C_6H_5)=N.C_6H_5 \end{matrix}$

Mit Methyl- und Aethylacetessigester erhält man in ganz analoger Weise blätterige Krystalle von der Formel:



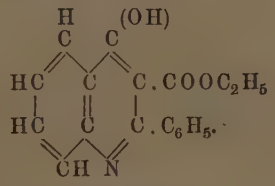
(Fp. 158°)

und

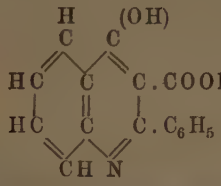


(Fp. 162°).

Wenn man die nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen substituirten Malonsäureester erhitzt, so spalten sie (mit Ausnahme des Körpers $C_{33}H_{30}N_2O_4$, der unzersetzt destillirt) Alkohol ab und liefern Chinolinderivate. Wird beispielsweise der Körper $C_{20}H_{21}NO_4$ vom Schmelzp. 75° in einem Fraktionskölbchen erhitzt, so schmelzen die Krystalle erst ruhig zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Sobald aber die Temperatur auf 140 bis 150° gestiegen ist, fängt die Masse an aufzuwallen und Alkohol destillirt über, während der zurückbleibende Kolbeninhalt zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt. Die Reaktion ist in wenig Minuten vollendet. Durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das entstandene Produkt nur sehr schwer löslich ist, erhält man dasselbe direkt analysenrein vom Schmelzp. 262°. Es muss als der Aethylester der β-Karbonsäure des α-Phenyl-γ-Oxychinolins aufgefasst werden:

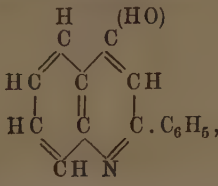


Denn beim Verseifen, z. B. beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Druck, entsteht daraus die entsprechende Säure:

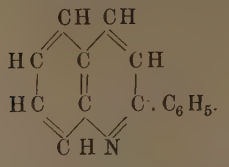


$+ H_2O$ (Fp. 232°),

welche beim Destilliren für sich oder mit Natronkalk Kohlensäure abspaltet unter Erzeugung des α-Phenyl-γ-Oxychinolins:



welches bei der Zinkstaubdestillation übergeht in das von Friedländer und Göhring aus Orthoamidobenzaldehyd dargestellte α-Phenylchinolin:

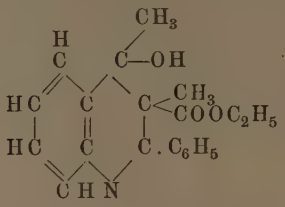


mit dem Schmelzpunkt 84°.

Die aus den Acetessigestern vermittelst der oben beschriebenen Reaktion gewonnenen Substitutionsprodukte lassen sich noch viel leichter in Chinolinderivate verwandeln.

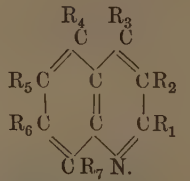
Diese Umwandlung erfolgt jedoch nicht unter Austritt von Alkohol, sondern durch einfache Atomumlagerung.

Aus dem Methylacetessigesterprodukt (Fp. 158°) entsteht beispielsweise ein dieselbe empirische Zusammensetzung zeigender, bei 270° noch nicht schmelzender Körper von vollkommenem Typus der Chinolinderivate, dem die folgende Formel zu vindiciren ist:



u. s. w.

In analoger Weise kann man zu einer ganzen Summe von Chinolinderivaten gelangen, die sowohl im Pyridinkern als auch im Benzolkern beliebig substituirt sein können. Denn bezeichnet man die einzelnen Stellen des Chinolinkernes wie folgt:



so kann für R_1 irgend ein Radikal eingeschoben werden, wenn man anstatt des Benzanilidimidchlorids z. B. das Acetanilidimidchlorid ($CH_3.CCl{=}N.C_6H_5$) in Anwendung bringt. R_2 kann durch irgend welche Reste in der Weise substituirt werden, dass man substituirte Acetessigester beziehungsweise Malonsäureester, wozu auch der Acetylentetrakarbonsäureester und der Diacetsuccinsäureester zu rechnen sind, zur Verwendung gelangen lässt.

R_4, R_5, R_6 und R_7 können dadurch substituirt werden, dass man anstatt des Benzanilidimidchlorids z. B. Benz- (ortho-, meta- oder para-) toluididimidchlorid verwendet, oder überhaupt ein ortho- meta- oder parasubstituirtes Anilidimidchlorid.

R_3 endlich wird sich wegen der leichten Beweglichkeit des Hydroxyls in der γ-Stellung des α-Methyl-γ-Oxychinolins jedenfalls auch durch Radikale ersetzen lassen.

Anstatt des Acetessigesters wird man auch andere Karboketonsäurester verwenden können.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung substituirter Chinolinderivate, indem man durch Einwirkung von Imidchloriden, insbesondere Benzanilidimidchlorid, auf die Metallverbindungen (besonders die Natriumverbindungen) der Malonsäureester und der Acetessigester die mit dem Chlor des Imidchlorids verbundene Gruppe in die Ester einführt und diese substituirten Ester erhitzt.

3. D. R.-P. Nr. 33 536 vom 13. December 1884 ab, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 26 429 vom 22. Juli 1883, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolen durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf aromatische Hydrazine[1]).

Durch Patent Nr. 26 429 wurde ein Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern beziehungsweise alkylirten Acetessigestern auf Hydrazine patentirt.

Lässt man nun auf Hydrazine Acetessigester, in welchen das leicht substituirbare Wasserstoffatom der Malonylgruppe $CO.CH_2.CO$ durch Säureradikale, wie Acetyl- Benzoyl- etc. vertreten ist, einwirken, so entstehen unter Austritt von 2 Mol. Wasser Ester von Pyrazolkarbonsäuren. Im Allgemeinen scheint bei Acetessigestern, deren Malonylwasserstoff durch Säureradikale vertreten ist, die Pyrazolbildung noch leichter vor sich zu gehen, als bei Einwirkung von Acetessigester oder alkylirtem Acetessigester auf Phenylhydrazin. In diesem Falle tritt allerdings sofort unter Erwärmung Wasserabscheidung ein, aber die Reaktion bedarf zu ihrer Vervollständigung des weiteren Erwärmens auf 100°, während im ersten Falle die Reaktionswärme an und für sich schon genügt, um vollständige Pyrazolbildung zu bewirken.

Die Entstehung der Pyrazolkarbonsäureester lässt sich z. B. bei Anwendung von Benzoylacetessigester in folgenden Formeln ausdrücken:

$$\underbrace{C_{13}H_{14}O_4}_{\text{Benzoylacetessigester}} + \underbrace{C_6H_8N_2}_{\text{Phenylhydrazin}} = 2H_2O + \underbrace{C_{19}H_{18}N_2O_2}_{\text{Methyldiphenylpyrazolkarbonsäureester}}.$$

Diese Pyrazolkarbonsäureester lassen sich leicht, z. B. mit alkoholischem Kali, verseifen. Die erhaltenen Karbonsäuren spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab und gehen in sauerstofffreie Pyrazole über, z. B.:

$$\underbrace{C_{17}H_{14}N_2O_2}_{\text{Methyldiphenylpyrazolkarbonsäure}} = CO_2 + \underbrace{C_{16}H_{14}N_2}_{\text{Methyldiphenylpyrazol}}.$$

Das Verfahren zur Darstellung des Methyldiphenylpyrazols aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin ist folgendes:

Benzoylacetessigäther: $C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—CO.CH_3$,

liefert schon beim einfachen Vermischen mit Phenylhydrazin in äquivalenten Mengen unter Wasserausscheidung und starkem Erwärmen einen krystallisirenden Körper von der Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{14}O_4 + C_6H_8N_2 - 2H_2O = C_{19}H_{18}N_2O_2.$$

---

[1]) Ber. (1885) 18, 311.

Es ist der Methyldiphenylpyrazolkarbonsäureäther. Derselbe krystallisirt aus Alkohol oder starker Essigsäure, ist unlöslich in Wasser und hat den Schmelzp. 121 bis 122°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler wird er verseift und glatt in die Methyldiphenylpyrazolkarbonsäure übergeführt nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{18}N_2O_2 + H_2O = C_2H_5OH + C_{17}H_{14}N_2O_2.$$

Diese Säure ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, hat den Schmelzp. 205° und spaltet beim Erhitzen auf 240 bis 250° Kohlensäure ab unter Bildung von Methyldiphenylpyrazol ($C_{16}H_{14}N_2$):

$$C_{17}H_{14}N_2O_2 = CO_2 + C_{16}H_{14}N_2.$$

Diese Base bildet ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel vom Siedep. 335°. Ihre Salze krystallisiren meistens gut, sie werden alle durch Wasser zerlegt. Sie schmilzt bei 63°.

In analoger Weise werden im Phenol substituirte Derivate dieser Pyrazole erhalten bei Anwendung von im Phenyl substituirtem Benzoylacetessigäther, z. B. von Ortho- und Paranitrobenzoylacetessigäther. Hierbei entstehen die entsprechenden Nitromethyldiphenylpyrazole, schöne, aus Alkohol krystallisirende, blassgelb gefärbte Körper vor dem Schmelzp. 127 bis 128° (Para-) und 146° (Ortho-). Statt des Phenylhydrazins können auch andere aromatische Hydrazine, Tolyl-, Xylyl- und Naphtylhydrazin in Anwendung kommen. Die so erhaltenen Pyrazolderivate sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Patentanspruch. 1. Verfahren der Darstellung von Pyrazol-Körpern durch Kondensation von Hydrazinen, z. B. Phenylhydrazin, mit Benzoylacetessigester und dessen Nitroderivaten.

2. Verfahren der Darstellung des Methyldiphenylpyrazols durch Verseifung des Methyldiphenylpyrazolkarbonsäureäthers und Spaltung der entsprechenden Säure durch Hitze in Kohlensäure und Methyldiphenylpyrazol.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

Absolute Ortsbestimmung 124.
Acenaphten 216.
Acenaphtylen 216.
Acetanilid 303.
Acetenylbenzol (Phenylacetylen) 186.
Aceteugenol 673.
Acetmethylanilin 375.
Acet-α-naphtalid 363.
Acet-β-naphtalid 365.
Acetodiphenylamin 378.
Aceton, Uebergang in Mesitylen 105, Einwirkung auf Dimethylanilin 405, auf Benzaldehyd und verdünnte Natronlauge 659.
Acetonitril im Steinkohlentheer 51.
Acetophenon (Methylphenylketon) 681.
Acet-o-toluidin 316.
Acet-m-toluidin 316.
Acet-p-toluidin 317.
Acetvanillin 675.
Acetyldioxindol 771.
Acetindol 770.
Acetylisatin 775.
Acetyl-α-naphtol 576.
Acetyloxindol 770.
Acetylphenol 550.
Acetylphenylnitrosamin 304.
Acetylsulfanilsäure 507.
Additionsprodukte der aromatischen Substanzen 104.
Aether, aromatische 540, aromatischer Säuren 737.
Aethylanilin s. Monoäthylanilin und Diäthylanilin.
Aethylbenzol 185.
Aethyldiphenylamin 417.
Aethylindoxyl 787.
Aethylindoxylsäure 787.
Aethylindoxylsäureäther 787.
Aethylnaphtaline 201.
Aethyl-p-phenylendiamin 377.
Aethyltoluidin 347, 383.
Akridine 453.
Alkine 272.
Alkohole, aromatische 648.
Aluminiumchlorid, Anwendung bei Synthesen 154.
Amidine 271.
p-Amidoacetanilid 311.
Amidoäthylanilin 377.
Amidoäthylbenzol 185, 345.
o-Amido-p-amidodiphenyl 358.
Amidoamylbenzol 347.
Amidoanisol (Anisidin) 595.
Amidoanthrachinon 705.
Amidoazoxybenzol 482.
Amidobenzaldehyde 667.
Amidobenzoësäuren 749.
Amidobenzoldisulfosäuren 508.
Amidobenzolsulfosäuren 504.
p-Amidobenzophenon 684.
Amidobutylbenzol 346.
Amidoderivate 268.
Amidodiimidoresorcin 592.
p-Amidodimethylanilin 413.
Amidodinitrophenol 596.
p-Amidodiphenylamin 382.
p-Amidodiphenyldi-p-amidotriphenylmethan 384.
Amidodiphenyle 357.
Amidogruppe 268.
o-Amidohydrozimmtsäure (Hydrokarbostyril) 778.
Amidoisobutylbenzol 346.
Amidokresolmethyläther 596.
o-Amidomandelsäure (Dioxindol, Hydrindinsäure) 771.
Amidonaphtalin s. Naphtylamin.

Amidonaphtalinsäure (Amidooxy-α-naphtochinon) 729.
Amidonaphtalinsulfosäuren 513.
Amido-α-naphtol 599.
Amido-β-naphtol 600.
Amidonitroxylole 339.
p-Amido-m-oxybenzaldehyd 673.
Amidooxy-α-naphtochinon (Amidonaphtalinsäure) 729.
Amidophenetol 596.
Amidophenole 594.
o-Amidophenylessigsäure (Oxindol) 769.
o-Amidophenylglyoxylsäure (Isatinsäure) 773.
Amidopropylbenzol 346.
Amidopyrogallol 557.
Amidotetramethyl-di-p-amidotriphenylmethane 422.
Amidotoluole (Toluidine) 312.
Amidotoluolsulfosäuren 509.
Amido-α-toluylsäure 769.
Amidotriphenylmethan 347.
Amidoverbindungen siehe Aminbasen.
Amidoxylole (Xylidine) 330.
o-Amidozimmtsäure (Karbostyril) 784.
Aminbasen 268.
Ammoniak 71.
Ammoniakwasser 71.
Ammoniumkarbonat 71.
Ammoniumsulfat 80.
Amyldiphenylamin 417.
Amylnaphtalin 202.
Anhydrobasen 271.
Anilin 289.
Anisidin 595.
Anisidinsulfosäure 623.
Anisil 688.
Anisilsäure 688.
Anisoïn 688.
Anisol 549.
Anthracen, Konstitution 142, Geschichte, Bildung, Gewinnung, Eigenschaften, Nachweis und Bestimmung 205.
Anthracendihydrür 208.
Anthracendisulfosäuren 500.
Anthracenhexahydrür 209.
Anthracenhydrüre 208.
Anthracenmonosulfosäure 500.
Anthracenöl 60.
Anthracensulfosäuren 500.
Anthrachinon 696.
Anthrachinondisulfosäuren 709.
Anthrachinonkarbonsäure 715.
Anthrachinonsulfosäuren 706.
Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure) 749.
Antipyrin 690.
Aromatische Säuren, Kohlenwasserstoffe etc. s. Säuren, Kohlenwasserstoffe etc.
Aromatische Substanzen 95.
Asphalt 60.
Asphaltpapier 82.
Asphaltröhren 82.
Azobenzol 483.
Azobenzoldisulfosäuren 533.
p-Azobenzolsulfosäure 532.
Azonaphtalin 486.
Azotoluol 486.
Azotoluolsulfosäuren 534.
Azoverbindungen 474, 476.
Azoxybenzol 481.
Azoxyverbindungen 476.

B.

Benzalchlorid (Benzylenchlorid) 228.
Benzaldehyd 657.
Benzaldehydsulfosäure 669.
Benzamid 747.
Benzanilid 304, 747.
Benzenylchlorid s. Benzotrichlorid.
Benzerythren (Picen) 218.
Benzhydrol 650.
Benzidam s. Anilin.
Benzidin (Diamidodiphenyl) 359.
Benzidindisulfosäure 511.
Benzidinsulfon 511.
Benzidinsulfondisulfosäure 512.
Benz-α-naphtalid 363.
Benz-β-naphtalid 366.
Benzodiphenylamin 378.
Benzoësäure 741.
Benzoësäureäthyläther 745.
Benzoësäureanhydrid 747.
Benzoësäuremethyläther 745.
Benzoësäurephenyläther (Benzoylphenol) 550, 746.
Benzoësäuresulfimid 751.
Benzol, Konstitution 101, Geschichte, Bildung, Darstellung, Eigenschaften, Handelsprodukt, Verwendung 164.
Benzoldisulfosäuren 493.
Benzolformeln 110.
Benzolhexachlorid 160.
Benzolkern 104.
Benzolring 104.
Benzolpyrogallolphtaleïn 803.
Benzolresorcinphtaleïn 802.
Benzolresorcinphtalin 802.
Benzolsulfosäure 492.
Benzoltheorie 95.
Benzonitril 739.
Benzophenon 683.

Benzotrichlorid 229.
Benzoylamidoessigsäure (Hippursäure) 747.
Benzoylbenzoësäure 788.
Benzoylchlorid 746.
Benzoylphenol 550.
Benzoylsulfamidid 751.
Benzyläthyläther 227.
Benzylalkohol 650.
Benzylanilin 377.
Benzylchlorid 226.
Benzyldiphenylamin 417.
Benzylenanilin 416.
Benzylenchlorid s. Benzalchlorid.
Benzylidenaceton 682.
Benzylphenol 568.
Benzyltoluole 188.
Bi-derivate s. Di-derivate.
Bittermandelöl s. Benzaldehyd und Mirbanöl.
Brenzkatechin 551.
Briquettes 86.
Bromäthyl 393.
Bromanthrachinone 703.
p-Brombenzaldehyd 662.
Brombenzol 226.
α-Bromnaphtalin 233.
Bromoxy-*α*-naphtochinon 728.
Bromphtalsäuren 768.

C.

Chinaldine 441.
Chinaldinsulfosäuren 530.
Chinolin 432.
Chinolinkarbonsäuren 807.
Chinolinsulfosäuren 527.
Chinon 716.
Chinonchlorimid 720.
Chinondichlordiimid 721.
Chinone 713.
Chinoxaline 273.
Chloräthyl 392.
Chloranil 718.
Chloranilsäure 720.
Chlorbenzaldehyd 661, 662.
Chlorbenzyl 226.
Chlormethyl 392.
Chlornaphtalintetrachlorid 233.
Chloroxynaphtalinsäure, Chloroxy-*α*-naphtochinon 727.
Chlorphtalsäuren 766.
Chlorzink 656.
Chromsäure, als Oxydationsmittel 734; Regeneration aus Chromalaun 700.
Chryseïnsäure (*α*-Nitro-*α*-naphtol) 593.
Chrysen, Konstitution 147, Eigenschaften 217.
Chrysochinon 218.
Cinnoline 273.
Cörulignon (Cedriret) 573.
α-Cyannaphtalin 806.
β-Cyannaphtalin 806.

D.

Dachpappe 82.
Diacetenylbenzol 189.
Diacetylhydrazobenzol 485.
Diacetyl-*α*-toluylendiamin 329.
Diäthylamidobenzaldehyd 669.
Diäthylamidobenzoësäure 750.
Diäthylanilin 414.
Diäthylnaphtylamin 426.
Diäthylpyrogallussäure 558.
Diäthylresorcin 555.
Diäthyltoluidine 418.
Diamidobenzole 308.
Diamidobenzolsulfosäuren 508.
Diamidobenzophenone 685.
Di-*p*-amidodiphenyl (Benzidin) 359.
Diamidodiphenylamine 382.
Diamidodiphenyle 358.
Diamidodiphenylphtalid 797.
Diamidodiphenylsulfid (Thioanilin) 601.
Diamidonaphtaline (Naphtylendiamine) 366.
Diamido-*α*-naphtol 599.
Diamidotoluole (Toluylendiamine) 328.
Di-*p*-amidotriphenylkarbinol 652.
Di-*p*-amidotriphenylmethan 348.
Diamidoxylole 341.
Diazoamidobenzol 470.
p-Diazoamidotoluol 471.
Diazoamidoverbindungen 465.
Diazobenzol, Salze 469.
Diazobenzolsulfosäure 536.
Diazoverbindungen 458.
Dibenzyl 188.
Dibenzylidenaceton 683.
Dibromanthracen 238.
Dibromanthrachinone 704.
Dibromhydrozimmtsäure 778.
Dibrom-*α*-naphtochinon 725.
Dichloranthracen 235.
Dichloranthrachinon 703.

Dichlorbenzaldehyd 663.
Dichlorchinone 718.
Di-*p*-chlordiphenylphtalid 801.
Dichlorhydrochinone 718.
Dichlornaphtochinon 724.
Dichlorphtalsäure 767.
Diimido-*α*-naphtol 599.
Diimidophenolphtaleïn 802.
Dimethylamidobenzaldehyd 668.
Dimethylamidobenzoësäure 750.
Dimethylamidobenzolsulfosäure 506.
Dimethylamidobenzophenon 685.
Dimethyl-*p*-amidotriphenylmethan 419.
Dimethylanilin 402.
Dimethylanilinphtaleïn 797.
Dimethylbenzol s. Xylol.
Dimethylnaphtaline 201.
Dimethyl-*α*-naphtylamin 425.
Dimethyl-*β*-naphtylamin 426.
Dimethyloxychinizin (Antipyrin) 690.
Dimethylresorcin 555.
Dimethyltoluidine 418.
α-Dinaphtyläther 576.
β-Dinaphtyläther 579.
α-Dinaphtylamin 386.
β-Dinaphtylamin 387.
α-Dinaphtylenoxyd 576.
β-Dinaphtylenoxyd 579.
Dinitroamidophenol 596.
Dinitroamidoresorcin 592.
Dinitroanisol 591.
Dinitroanthrachinone 705.
Dinitrobenzole 248.
Dinitrobenzolsulfosäure 502.
Dinitrodimethylanilin 410.
Dinitrodiphenylamine 380.
Dinitronaphtaline 266.
Dinitrophenole 590.
Dinitroresorcine 591.
Dinitrotoluole 255.
Dinitroxylole 260.
Dioxindol 771.
Dioxybenzophenone 687.
Di-*p*-oxy-di-*m*-methyltriphenylmethan-*o*-karbonsäure, *o*-Kresolphtalin 803.
Dioxydiphenyle (Diphenole) 571.
Di-*p*-oxydiphenylphtalid 799.
Dioxydisulfide 491.
Dioxynaphtaline 580.
Dioxy-*α*-naphtochinon 729.
Dioxytoluole 562.
Dioxytriphenylmethan 569.
Dioxytriphenylmethan-*o*-karbonsäure (Phenolphtalin) 798.
Diphenole 571.
Diphensäure 806.
Diphensäureanhydrid 806.
Diphenyl 192.
Diphenylamin 377.
Diphenylaminsulfosäuren 507.
Diphenylbenzole 196.
Diphenylenketon 689.
Diphenylenmethan (Fluoren) 212.
Diphenylin 358.
Diphenylkarbinol (Benzhydrol) 650.
Diphenylkarbonat 550.
Diphenylketon (Benzophenon) 683.
Diphenylmethan 187.
Diphenylmethylmethan 189.
Diphenylnitrosamin 379.
Diphenylphtalid 796.
Diphenylphenylendiamin 382.
Diphenyl-*m*-tolylkarbinol 653.
Diphenyltolylmethane 191.
Disulfide 491.
Ditolyle 195.

E.

Eisen als Reduktionsmittel 276.
Eugenol 673.

F.

Fabriken, welche Steinkohlentheer destilliren 68.
Fettaromatische Substanzen 95.
Fettkörper 95.
Firnisse 81.
Flavin (Diamidobenzophenon) 685.
Fluoranthen 215.
Fluoren 212.
Formodiphenylamin 418.

G.

Gallusgerbsäure 761.
Gallussäure 760.
Gaswasser s. Ammoniakwasser.
Gerbsäure 761.
Grüneberg's Destillationsapparat für Gaswasser 74.
Guajakol 551.

H.

Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe 219.
Hartmann und Lucke's Dampfstrahlöllampe 86.
Helioxanthin 304.
Heptabromanthracen 239.
Hexabromanthracen 239.
Hexachloranthracen 236.
Hexamethyltri-*p*-amidotriphenylmethan 423.
Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) 381.
Hexaoxydiphenyl 572.
Hippursäure 747.
Hirschhornsalz 80.
Homobrenzkatechin 566.
Hydrazine 471.
Hydrazobenzol 485.
Hydrazoverbindungen 479.
Hydrindinsäure (*o*-Amidomandelsäure, Dioxindol) 771.
Hydrochinon 555.
Hydrokarbostyril 778.
Hydrotoluchinon 565.
Hydrozimmtsäure 777.

I.

Idryl (Fluoranthen) 215.
Imidbasen 269.
Imprägnation des Holzes mit Theerölen 84.
Indol 456.
Indoxylsäure 786.
Indoxylsäureäther 787.
Isatin 773.
Isatinchlorid 775.
Isatinsäure 773.
Isatogensäureäthyläther 787.
Isobutylamidomethylbenzole 347.
Isobutylbenzol 187.
Isobutylphenol 567.
Isodinitroanthrachinon 705.
Isodinitrodiphenyl 263.
Isomerie 114.
Isoorcin 565.

J.

Jod 220.
Jodäthyl, Darstellung 394.
Jodmethyl 394.
Juglon 727.

K.

Karbazol 388.
Ketone 679.
Kohlenwasserstoffe, Bildung und Verhalten 150.
Kohlenziegel (Briquettes) 86.
Koksbereitung 44.
Koksöfen 13, 44.
Kondensation 656.
Kondensationsapparat, von Pelouze und Audoin 39, für Russ 90.
Kondensationsmittel 656.
Kondensator (Leuchtgasfabrikation) 38.
Kreosol 566.
Kreosot 551.
Kresole 559.
o-Kresolphtaleïn 803.
Kresorcin 565.
Krystallin = Anilin.
Kumarin 785.
Kumidine 342.
Kumochinaldin 452.
Kyanol = Anilin.

L.

Lacke 83.
Leichte Oele 59.
Leuchtgas 35.
Leukanilin 356.
Leukaurin 570.
Leukol = Chinolin.
Leukomalachitgrün 419.
Leukorolsäure 571.

M.

Mesidin 345.
Mesitylen 183.
Metamerie 114.
Metaverbindungen 120.
Methyläthylanilin 415.
Methylakridin 455.
Methylalkohol 391.
Methylamidobenzolsulfosäure 506.
Methylanilin s. Dimethylanilin und Monomethylanilin.
Methylanthracen 210.
Methylanthrachinon 712.
Methylbenzylanilin 416.
Methyldiphenylamin 416.

Methyldiphenyle 195.
Methylindole 457.
Methylnaphtaline 200.
Methyl-α-naphtylamin 384.
Methyl-m-oxybenzaldehyd 671.
Methyloxychinizin 689.
Methylphenylketon s. Acetophenon.
Methylprotokatechualdehyd (Vanillin) 672.
Methyltoluidine 383.
Mirbanessenz s. Nitrobenzol.
Mirbanöl s. Nitrobenzol.
Monoäthylanilin 376.
Monoderivate s. d. Substanzen selbst.

N.

Naphtalidinsulfosäure 514.
Naphtalin; Konstitution 137, Geschichte, Bildung, Darstellung, Eigenschaften, Anwendung 196.
Naphtalindichlorid 232.
Naphtalinhydrür 197.
Naphtalinsulfosäuren 495.
Naphtalintetrachlorid 232.
Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) 730.
Naphtidin 367.
Naphtionsäure (α-Naphtylaminsulfosäure) 514.
Naphtochinaldine 452.
Naphtochinoline 441.
Naphtochinone 722, 730.
Naphtoësäuren 806.
α-Naphtol 573.
β-Naphtol 577.
Naphtolsulfosäuren 625.
α-Naphtoltrisulfosäure 631.
β-Naphtoltrisulfosäure 646.
α-Naphtylamin 361.
β-Naphtylamin 363.
Naphtylaminsulfosäuren 513.
Naphtylbromid 234.
Naphtylchlorid 234.
Naphtylendiamine 366.
Naphtylhydrazine 473.
Naphtylschwefelsäure 579.
Nitraniline 304.
Nitrilbasen 269.
Nitrile 740.
Nitroacetophenon 682.
Nitroäthylbenzole 185.
Nitroamidodiphenyle 358.
Nitroanthrachinon 704.
Nitrobenzaldehyde 663.
Nitrobenzoësäuren 748.
Nitrobenzol 244.
Nitrobenzoldisulfosäuren 502.
Nitrobenzolsulfosäuren 501.
Nitrobenzylchloride 254.
Nitrobenzylidenchlorid 254.
Nitroderivate 242.
Nitrodiamidotriphenylmethane 349.
Nitrodibromhydrozimmtsäure 778.
Nitrodimethylaniline 410, 412.
Nitrodiphenylamine 380.
Nitrodiphenyle 263.
Nitrodiphenyldiamidotriphenylmethan 383.
Nitromethyl-m-oxybenzaldehyde 672.
Nitronaphtaline 265.
Nitronaphtalinsäure (Nitrooxy-α-naphtochinon) 728.
Nitronaphtalinsulfosäuren 503.
Nitro-α-naphtole 592.
Nitro-β-naphtol 594.
Nitro-m-oxybenzaldehyde 671.
Nitrophenole 587.
Nitrophenylacetylen 263.
o-Nitrophenylchlormilchsäure 780.
Nitrophenylglyoxylsäuren 772.
Nitrophenylglyoxylsäureamide 772.
o-Nitrophenyloxyakrylsäure 780.
o-Nitrophenylpropiolsäure 785.
Nitrosamine 240.
Nitrosobenzol 240.
Nitrosoderivate 240.
Nitrosodiäthylanilin 415.
Nitrosodimethylanilin 409.
Nitrosonaphtalin 240.
Nitrosonaphtole 584.
Nitrosophenol 583.
Nitrosophenole 582.
Nitrosoresorcin 583.
p-Nitrotetraäthyldi-p-amidotriphenylmethan 425.
Nitrotetramethyldi-p-amidotriphenylmethane 420.
Nitrotoluidine 327.
Nitrotoluole 251.
Nitro-α-toluylsäurealdehyd 676.
Nitroxylole 257.
Nitrozimmtsäuren 783.
Normalpropylbenzol 186.

O.

Oktobromanthracen 239.
Oktochloranthracen 236.
Orcin 562.

Orcinphtaleïn 804.
Orcinphtalin 804.
Orthoverbindungen 120.
Ortsisomerie 117.
Oxindol 769.
Oxybenzaldehyde 669.
Oxybenzoësäuren 753.
Oxybenzophenon 687.
Oxychinoline 602.
Oxydationsmittel 734.
p-Oxydiphenyl 571.
m-Oxydiphenylamin 597.
Oxydiphenylphtalid 798.
Oxyisoamylbenzol 568.
Oxyisobutylbenzol 567.
Oxynaphtalinkarbonsäuren 807.
Oxynaphtoësäuren 807.
Oxy-α-naphtochinon 726.
Oxytetramethyldiamidotriphenylmethane 568.
Oxytriphenylmethankarbonsäure 798.

P.

Paraleukanilin 353.
Para-verbindungen 120.
Pech 86, 89.
Pentamethyltriamidotriphenylmethan 423.
Phenanthren 144, 212.
Phenanthrenchinon 693.
Phenetol 550.
Phenol (Karbolsäure) 544.
Phenoläthyläther (Phenetol) 550.
Phenolamyläther 550.
Phenole 537.
Phenolglycereïn 547.
Phenolith 549.
Phenolkalium 549.
Phenolmethyläther (Anisol) 549.
Phenolnatrium 549.
Phenolphtaleïn 799.
Phenolphtalidin 799.
Phenolphtalin 798.
Phenolsulfosäuren 623.
Phenyläther 550.
Phenylakridin 456.
Phenylanthracen 211.
Phenylbrommilchsäure 779.
Phenylchinolin 452.
Phenylchlormilchsäure 779.
Phenylcyanat 304.
Phenylendiamine (Diamidobenzole) 308.
Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) 769.
Phenylglyoxylsäure 771.
Phenylhydrazin 472.
Phenylmilchsäure 779.
Phenylnaphtalin 202.
Phenyl-α-naphtylamin 384.
Phenyl-β-naphtylamin 385.
Phenylnaphtylkarbazol 389.
Phenyloxyakrylsäure 780.
Phenylpropiolsäure 785.
Phenyltoluidin 383.
Phenyltolylketon 688.
Phloroglucin 559.
Phtaleïne 788.
Phtalophenon 796.
Phtalsäure 762.
Phtalsäureanhydrid 764.
Phtalylchlorid 764.
Picen (Benzerythren) 218.
Pikolin 431.
Pikraminsäure 596.
Polymerie 114.
Primäre Alkohole 648.
Primäre Basen 275.
Protokatechualdehyd 672.
Pseudokumol 184.
Pseudophenanthren 216.
Pyren 217.
Pyridin 431.
Pyridinbasen 427.
Pyrogallol 556.
Pyrogallussäure 556.

R.

Reduktionsmittel 276.
Relative Ortsbestimmung 124.
Resorcin 551.
Reten 217.
Russfabrikation 89.

S.

Saccharin 751.
Säuren, aromatische 732.
Salicylaldehyd 670.
Salicylsäure 753.
Salmiakgeist s. Ammoniak.
Schwefelsäure 489.
Schwefelsäuremonochlorhydrin 489.
Seitenketten 104.
Sekundäre Alkohole 649.
Sekundäre Basen 368.
Skatol 457.
Steinkohlentheer, Geschichte 5, Bildung 17, Darstellung 35, Zusammensetzung 47, Anwendung 54, Entwässerung 58, Destillation 58, Verwerthung der Abfälle und der

Destillationsrückstände 70; s. auch Ammoniakwasser, Theeröle, Pech.
Stilben 189.
Styphnaminsäure 592.
Styphninsäure (Trinitroresorcin) 591.
Styrol 185.
Sulfamidbenzoësäure 751.
Sulfamide 491.
Sulfanilbetaïn 507.
Sulfanilsäure 505.
Sulfhydrate, aromatische (Thiophenole) 491.
Sulfide, aromatische 492.
Sulfinsäuren 491.
Sulfobenzoësäure 750.
Sulfochloride 491.
Sulfone 491.
Sulfosäuren 487.

T.

Tannin 761.
Tertiäre Alkohole 649.
Tertiäre Basen (Nitrilbasen) 390.
Tetraäthyldiamidobenzophenon 686.
Tetraäthyldiamidotriphenylmethan 425.
Tetrabromanthracen 238.
Tetrabromanthracentetrabromid 239.
Tetrabromdiimidophenolphtaleïn 802.
Tetrabromphenolphtaleïn 801.
Tetrabromphtalsäure 769.
Tetrachlorchinon 718.
Tetrachlorhydrochinon 719.
Tetrachlorphtalsäure 767.
Tetrahydrochinolin 438.
Tetramethoxydiphenochinon (Cedriret, Cörulignon) 573.
Tetramethyldiamidobenzhydrol 651.
Tetramethyldiamidobenzophenon 685.
Tetramethyldiamidodiphenylphtalid 797.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün) 419.
Tetramethylhexaoxydiphenyl (Hydrocörulignon) 572.
Tetranitrobromnaphtaline 267.
Tetranitrodiphenylamine 381.
Tetraoxydiphenochinon 573.
Tetraoxytriphenylmethan 570.
Thioanilin 601.
Thiodiphenylamin 601.
Thiophen 172.
Thiotolene 176.
Thiotoluidine 601.
Tolan 189.
Tolidine 360.
Toluchinaldine 450.
Toluchinoline 439.
Toluchinon 721.
o-Toluidin 314.
m-Toluidin 316.
p-Toluidin 316.
Toluidine 312.
Toluidinsulfosäuren 509.
Toluol, Konstitution 136, Geschichte, Bildung, Darstellung, Eigenschaften, Anwendung 174.
Toluolsulfosäuren 495.
Toluylendiamine 328.
α-Toluylsäure 769.
Toluylsäurealdehyd 676.
Tolylnaphtylamine 385.
Triamidobenzole 311.
Triamidophenol 597.
Triamidotolyldiphenylmethan 356.
Triamidotriphenylmethane 352.
Trichlorchinon 718.
Trichlorhydrochinon 718.
Trimethylamidobenzolsulfosäure (Sulfanilbetaïn) 507.
Trimethylbenzole 183.
Trimethyldiamidobenzophenon 685.
Trinitrodiphenylamine 381.
Trinitroresorcin (Styphninsäure) 591.
Trinitrotoluole 256.
Trinitrotriphenylkarbinol 652.
Trinitroxylole 262.
Trioxytolyldiphenylmethan (Leukorosolsäure) 571.
Trioxytriphenylmethan (Leukaurin) 570.
Triphenylkarbinol 652.
Triphenylkarbinolkarbonsäure 795.
Triphenylmethan 190.
Triphenylmethankarbonsäure 788.
Triphenyltri-*p*-amidodiphenyltolylmethan (Triphenylleukanilin) 384.
Trockene Destillation 17.

V.

Vanillin 672.
Veratrol 551.

X.

Xenylamin (*p*-Amidodiphenyl) 358.
Xylenbromide 231.
Xylenole 566.
Xylidine 330.
Xylidinsulfosäuren 509.
Xylochinoline 440.
Xylol 177.

Z.

Zimmtaldehyd 677.
Zimmtsäure 780.

Berichtigungen.

Seite 253, Zeile 3 von oben lies: 218 bis 219° statt 223°.

Seite 253, Zeile 15 von unten lies: bei 234° statt bis 236°.

Seite 310, Zeile 12 bis 16 von oben: Was hier von dem *m*-Phenylendiamin gesagt ist, gilt von dem *p*-Phenylendiamin.

Seite 719, Zeile 10 von unten lies: Tetrachlorchinon statt Tetrachlorhydrochinon.

667.25
S38C
1886
v.1

667 25 S38C 1886 V01
SCHULTZ G T A O DIE CHEMI DES STEINKO

INSERT BOOK
MASTER CARD
FACE UP IN
FRONT SLOT
OF S.R. PUNCH

MASTER CARD

UNIVERSITY OF ARIZO
LIBRARY

GLOBE 901144-0

1991